





Chem. 285 m

Sebelien



17 Decem 1897







BEITRÄGE  
ZUR  
GESCHICHTE DER ATOMGEWICHTE

VON  
JOHN SEBELIEN.

---

EINE VON DER UNIVERSITÄT ZU KOPENHAGEN

GEKRÖNTE PREISSCHRIFT

MIT EINIGEN

VERÄNDERUNGEN INS DEUTSCHE ÜBERSETZT.

---

MIT EINER FIGURENTAFEL.

---

BRAUNSCHWEIG,  
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1884.

312 H

30/8-84

7 4.50



## ANKÜNDIGUNG.

---

Die vorliegende Schrift ist wesentlich eine Uebersetzung der Beantwortung des Verfassers von der von der Universität zu Kopenhagen für das Jahr 1882 ausgesetzten Preisfrage: „eine historisch-kritische Darstellung der Versuche, durch welche die Atomgewichte der Elemente bestimmt worden sind.“ Die mit der goldenen Medaille der genannten Universität gekrönte Abhandlung behandelt in ihrem ersten Theile die wichtigsten der allgemeinen Principien, die den Atomgewichtsbestimmungen zu Grunde liegen, in ihrem zweiten Theile die historische Entwicklung von 20 der wichtigsten Atomgewichte. Es wurde hierbei beabsichtigt, unter Vermeidung jeder vorgefassten Meinung zu untersuchen, wie weit unsere Kenntnisse von den Atomgewichten eigentlich reichen, und einen Beitrag zur Beleuchtung der Theorie Prout's zu liefern.

---



BEITRÄGE

ZUR

GESCHICHTE DER ATOMGEWICHTE.

Motto: „Hypotheses non fingo“.  
Newton.

---



WITKOP

GERECHTE DER ALTE KUNST



BEITRÄGE

ZUR

# GESCHICHTE DER ATOMGEWICHTE

VON

JOHN SEBELIEN.

---

EINE VON DER UNIVERSITÄT ZU KOPENHAGEN

GEKRÖNTE PREISSCHRIFT

MIT EINIGEN

VERÄNDERUNGEN INS DEUTSCHE ÜBERSETZT.

---

MIT EINER FIGURENTAFEL.

---

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1884.



---

Alle Rechte vorbehalten.

---





## V O R W O R T.

---

Im December 1881 setzte die Universität zu Kopenhagen ihre goldene Medaille aus für „eine historisch-kritische Darstellung der Versuche, durch welche die Atomgewichte der Elemente bestimmt worden sind“. Die Einlieferungsfrist war ultimo November 1882. Ausser der Unmöglichkeit, eine solche Arbeit in ihrem ganzen Umfange in einem Jahre vollführen zu können, machten verschiedene Verhältnisse mir es nothwendig, die Zahl der zu bearbeitenden Elemente auf eine möglichst geringe zu beschränken. Ich wählte alsdann ausser einer kurzen Darstellung der allgemeinen Principien, die bei der Feststellung der Atomgewichte befolgt worden, nur solche Elemente zur Besprechung, deren Atomgewichte als „fundamentale“ bezeichnet werden können, und solche, die von besonderer Wichtigkeit sind, weil sie als Grundlage für andere Atomgewichtsbestimmungen dienen. Ausserdem dachte ich noch einige andere Atomgewichte beispielsweise zu besprechen. Gern hätte ich die Zahl dieser noch etwas ausgedehnt, aber erstens erlaubte die Zeit mir es nicht, weil ich wegen persönlicher Lebensverhältnisse die Arbeit vor Monat August 1882 beendet haben musste; zweitens zeigte es sich auch weniger wichtig, weil das Hauptresultat der Abhandlung, die Unzulänglichkeit der Prout'schen Hypothese schon durch das vorhandene Material hinreichend gegründet erschien.

Erst beim Schlusse der Arbeit erfuhr ich durch kurze Referate die Resultate der Berechnungen von Fr. W. Clarke. Später, nachdem mir im April 1883 der ausgesetzte Preis zuerkannt war, kam mir das Buch von Loth. Meyer und Seubert zu Händen, und erwies sich hieraus fast überall eine schöne Uebereinstimmung mit meinen Zahlen. Die originale Arbeit des amerikanischen Forschers kam mir leider zu spät zu Händen<sup>1)</sup>, als dass ich die

---

<sup>1)</sup> Erst im December v. J. erhielt ich durch die Freundlichkeit der Smithsonian Institution in Washington U. S. sowohl das Buch von Prof. Fr. W. Clarke („A recalculation of the atomic weights“) als das von G. E. Becker („Atomic weight determinations“).



volle Rücksicht bei der Vorbereitung meiner Schrift zur Veröffentlichung darauf nehmen konnte.

Nach dem Erscheinen der ausführlichen Zusammenstellungen und Berechnungen von Becker, Clarke, Loth. Meyer und Seubert konnte das Herausgeben meiner vorliegenden kleinen und in gewisser Hinsicht ja ziemlich unvollständigen Abhandlung freilich ziemlich überflüssig scheinen. Wenn ich mich aber doch zur Veröffentlichung entschlossen habe, geschieht dies theils der persönlichen freundlichen Aufforderungen der Professoren F. W. Clarke und Loth. Meyer wegen, weil es wohl immer etwas Interesse haben kann, wenn dieselbe Frage von verschiedenen Seiten erläutert wird; theils weil die genannten Autoren sich mit einer eingehenden Besprechung der einzelnen Versuche nicht abgeben und weil ich glaube, dass sich hier und da in meiner Schrift einzelne Momente finden, die nach meiner Meinung früher nicht hinlänglich beobachtet worden sind.

Ich kann diese Arbeit nicht schliessen, ohne meinem hochverehrten früheren Chef und Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. T. Barfoed, meinen besten Dank auszusprechen für das lebhafte Interesse, welches er mir während dieser Ausarbeitung gezeigt hat. Sein weckender Unterricht und sein vorurtheilsfreier wissenschaftlicher Blick ist für mich von grosser Bedeutung gewesen.

Die Uebersetzung in deutscher Sprache ist freundlichst von Herrn Dr. Hallas in Svinninge besorgt worden, während ich meinem Freunde, Herrn Wilh. Johannsen, Assistent am Carlsberg-Laboratorium für seine werthvolle Hülfe bei der Correctur verpflichtet bin.

Die Abweichung der vorliegenden Abhandlung von der dänischen Originalabhandlung besteht hauptsächlich in einigen Zusätzen, die in der möglichst vollständigen Rücksichtnahme auf die in der letzten Zeit erschienene neue Literatur begründet sind.

Königl. landwirthschaftliches Versuchslaboratorium  
Kopenhagen 1884.

John Sebelien.



## INHALTSVERZEICHNISS.

---

|                                                                                              | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Die Entstehung des Atombegriffes und die Entwicklung der Atomgewichte bis ca. 1820 . . . . . | 1     |
| Die physikalischen Verhältnisse als Mittel der Atomgewichtsbestimmungen . . . . .            | 19    |
| I. Wärmecapacität . . . . .                                                                  | 19    |
| II. Dampfdichte . . . . .                                                                    | 31    |
| III. Isomorphismus . . . . .                                                                 | 36    |
| Die chemische Bestimmung der Atomgewichte bis zur Jetztzeit . . .                            | 43    |
| Die Berechnung der Versuche . . . . .                                                        | 56    |
| Specielle Bestimmungen einiger der wichtigsten Elemente . . . . .                            | 67    |
| Ag. Silber . . . . .                                                                         | 67    |
| Ba. Baryum . . . . .                                                                         | 89    |
| Br. Brom . . . . .                                                                           | 95    |
| C. Kohlenstoff . . . . .                                                                     | 101   |
| Cl. Chlor . . . . .                                                                          | 111   |
| H. Wasserstoff . . . . .                                                                     | 114   |
| Hg. Quecksilber . . . . .                                                                    | 121   |
| J. Jod . . . . .                                                                             | 125   |
| K. Kalium . . . . .                                                                          | 131   |
| N. Stickstoff . . . . .                                                                      | 132   |
| Pl. Blei . . . . .                                                                           | 142   |
| S. Schwefel . . . . .                                                                        | 149   |
| Al. Aluminium . . . . .                                                                      | 155   |
| Au. Gold . . . . .                                                                           | 164   |
| Bi. Wismuth . . . . .                                                                        | 169   |
| Cu. Kupfer . . . . .                                                                         | 175   |
| Fe. Eisen . . . . .                                                                          | 181   |
| Mn. Mangan . . . . .                                                                         | 186   |
| P. Phosphor . . . . .                                                                        | 194   |
| Pt. Platin . . . . .                                                                         | 199   |
| Literaturverzeichniss . . . . .                                                              | 207   |

---







## Die Entstehung des Atombegriffes und die Entwicklung der Atomgewichte bis ca. 1820.

---

Fast überall in der chemischen Literatur, sowohl in der neuern als ältern, findet man den Atombegriff mit der Vorstellung von untheilbar kleinsten Theilen unzertrennbar verbunden, obgleich zu verschiedenen Zeiten mehrererseits berechtigte Einwände dagegen erhoben wurden. Diese Vorstellung macht sich in unserer Auffassung der rationellen Zusammensetzung der Verbindungen, die wir als sogenannte Structurformeln ausdrücken, besonders geltend. Sie tritt hervor, indem wir uns das Molekül als von Atomen aufgebaut vorstellen, in der Weise, dass dieselben auch nach der Vereinigung, etwa wie die Steine eines Baues, fortbestehen. Diese Auffassung aber entbehrt jeder weiteren Begründung, ausser derjenigen, welche in dem aus der ältern Philosophie in die Chemie übergeführten Worte „Atom“<sup>1)</sup> liegt. Die genannte Auffassung muss als Ausschlag unserer Neigung, Hypothesen da zu bilden, wo die eigentliche naturwissenschaftliche Forschung nicht länger ausreicht, betrachtet werden, und besonders wird dieselbe dadurch gestützt, dass solche Hypothesen, einmal im Bewusstsein gewurzelt, gar zu leicht mit Facta identificirt werden. — Wir werden nun die Atome und Atomgewichte als reine Gewichtsverhältnisse betrachten, wie sie Gerhardt definirt, ohne also irgend eine Hypothese der Untheilbarkeit damit zu verbinden. — Um die Quelle des Atombegriffes in der Chemie zu erforschen, müssen wir bis zum Beginne der quantitativen Versuche zurückgehen; erst als eine hinreichende Anzahl solcher vorlag, konnte man durch eine wenngleich unvollständige Induction zur Folgerung der eventuellen Gesetzmässigkeit der Resultate gelangen. Am Schlusse der phlogistischen Periode der chemischen Entwicklung findet man die Aufmerksamkeit der

---

<sup>1)</sup> Die in unserer dänischen Literatur früher mit Erfolg benutzte Bezeichnung „Grundtheil“ ist leider nicht mehr gebräuchlich.



Chemiker auf das Gewichtsverhältniss der mit einander verbundenen Stoffe gerichtet und vorzugsweise wurde das Neutralisationsverhältniss zwischen Säure und Base Gegenstand der Untersuchung. Grösstentheils verblieben jedoch diese frühesten Analysen Bergmann's, Kirwan's und Wiegels<sup>1)</sup> ohne wesentliche Bedeutung, der mangelnden Genauigkeit wegen, wohingegen Wenzel's im Jahre 1782 publicirte Werk „Lehre von der Verwandtschaft der Körper“, wichtige Untersuchungen über die Zusammensetzung der Salze enthielt. Zwar blieben auch diese damals ziemlich unbeachtet (möglicherweise wegen ihrer Nichtübereinstimmung mit Bergmann, dessen Autorität zu jener Zeit bedeutend war); vergleicht man sie indessen mit den Resultaten der Jetztzeit, so zeichnen sie sich doch durch eine für die damalige Zeit treffende Genauigkeit aus. Auch finden wir hier die ersten Spuren der Lehre von den chemischen Proportionen. In den von Wenzel untersuchten Salzen berechnet er die der gleichen Säuremenge (240 Theile) entsprechende Basenmenge (oder Metallmenge), und aus diesen Berechnungen ging nun hervor, dass die Basenmengen (Metallmengen) unter einander proportional sind. Die Genauigkeit dieser Berechnungen, nach den unvollkommenen Methoden und mit den unreinen Stoffen der damaligen Zeit, liessen nur wenig zu wünschen übrig. Die Neutralitätsbewahrung bei der Doppelzersetzung zweier neutralen Salze ist eine Thatsache, die ihre unmittelbare Erläuterung durch die von Wenzel gefundenen Verhältnisszahlen findet; im Uebrigen beschäftigte er sich mit Theorien nicht weiter, als seine Versuche es eben forderten.

Weit speculativer war indess sein Nachfolger Richter. Er behandelte in seiner „Stöchiometrie oder Messkunst chymischer Elemente I — III, 1793“ die Chemie auf rein mathematischer Grundlage. Indem er die Basenmengen bestimmte, die eine gleiche Menge Säure sättigten, sammelte er diese Gewichtsmengen in eine Reihe, die sogenannte „Massenreihe“, und findet für diese eine bestimmte mathematische Formel. Als Beispiel führen wir hier die Reihe der alkalischen Erden an (Thonerde, Magnesia, Kalk, Baryt): 1000 Thle. Salzsäure fordern nach Richter zur Sättigung respective: 734 — 858 — 1107 — 3099 Gewichtstheile, welche Reihe von nachstehender Form ist:

$$a; a + b; a + 3b; a + 19b.$$

Er fand ferner, dass 1000 Thle. Schwefelsäure zur Sättigung 526 — 616 — 796 — 2226 Thle. derselben Basen fordern, und diese Zahlen betrachtet er als Glieder der Reihe:

$$526; 526 + 90; 526 + 3 \cdot 90; 526 + 19 \cdot 90 - 12.$$

Die in beiden Reihen fehlenden Glieder wurden als noch nicht

---

<sup>1)</sup> Kopp, Gesch. II, 68 u. f.



bekannten Basen entsprechend angesehen. Die Verbindung beider Reihen resultirt, wenn berechnet wird, wie viel einer neutralen Lösung von Magnesia in Schwefelsäure zur vollständigen Doppelzersetzung einer neutralen Lösung von 734 Thln. Thonerde in Salzsäure nöthig ist. Da hierzu 858 oder richtiger 858,5 Thle. Magnesia erforderlich sind, giebt die Proportion  $616 : 1000 = 858,5 : x$ ;  $x = 1394$  als die Menge Schwefelsäure, welche sich mit 734 Thln. Thonerde verbindet. Dieselbe Zahl würde durch die analoge Operation zweier anderen Glieder der Reihen herauskommen. Hier haben wir also eine vollständig entwickelte Aequivalenzlehre, indem für jede Säure und Base die mit 1000 Thln. Salzsäure äquivalente Menge angegeben ist. Indessen ist die Ungenauigkeit der Richter'schen Zahlen in die Augen springend, die obengenannten Zahlen sollten heissen:

|               |           |           |           |            |
|---------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Salzsäure     | Thonerde  | Magnesia  | Kalk      | Baryt      |
| 1000 Thle.    | 465 Thle. | 548 Thle. | 753 Thle. | 2097 Thle. |
| Schwefelsäure | Thonerde  | Magnesia  | Kalk      | Baryt      |
| 1000 Thle.    | 427 Thle. | 500 Thle. | 687 Thle. | 1913 Thle. |

oder, indem man Thonerde als Vergleichungsbasis braucht,

|     |           |           |            |            |
|-----|-----------|-----------|------------|------------|
|     | Thonerde  | Magnesia  | Kalk       | Baryt      |
|     | 734 Thle. | 876 Thle. | 1189 Thle. | 3461 Thle. |
| und | 526 „     | 616 „     | 847 „      | 2310 „     |

Nahe liegt es anzunehmen, dass Richter, um seine theoretischen Meinungen behaupten zu können, die analytischen Resultate, damit sie mit den mathematischen Ausdrücken in bessere Uebereinstimmung kamen, etwas abgerundet hat.

Noch mehr abweichend, als bei den alkalischen Erden ist das von Richter angegebene Verhältniss zwischen den Aequivalenten der Alkalien und Säuren, während die Zahlen der schweren Metalloxyde ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) besser übereinstimmen, vergl. die von ihm im Jahre 1803 publicirte vollständige Tabelle<sup>1)</sup>. Namentlich tritt der Fehler bei der Angabe derjenigen Menge des Alkali oder der alkalischen Erdarten, welche eine gewisse Menge Metalloxyd fällt, deutlich hervor.

Während die genannten Versuche insbesondere die Zusammensetzung der Salze zu ermitteln suchten, hatte man aber auch die Aufmerksamkeit auf die Zusammensetzung anderer Verbindungen, namentlich der Oxyde sowohl der Metalle, als der Metalloiden, gerichtet. Schon Bergmann hatte beobachtet, dass, wenn ein Metall ein anderes aus neutraler Lösung niederschlägt, von dem niederschlagenden Metalle so viel gelöst wird, dass die Lösung neutral verbleibt, d. h. in der Sprache der Phlogistontheorie, dass sowohl das gefällte, als das niederschlagende Metall gleiche Mengen Phlogiston

<sup>1)</sup> Kopp, Gesch. II, 366.



enthalten. Im jetzigen Sinne heisst dies: bei der Neutralisirung verschiedener Metalloxyde mit gleichen Mengen Säure werden die einander substituierenden Oxydmengen gleiche Mengen Sauerstoff enthalten, eine Gesetzmässigkeit, die später bei der Bestimmung der Atomgewichte grosse Bedeutung erhielt. Indessen wurden von Lavoisier, Vauquelin, Proust, Buchholz, Klaproth und von Anderen eine Menge Analysen ausgeführt und eine Grundlage für theoretische Betrachtungen gewonnen, als sich eine Stimme erhob, die das Erscheinen einer Atomtheorie fast unmöglich zu machen drohte, falls sie nicht endlich verstummt wäre. Zweimal in unserm Jahrhundert haben sich mächtige Zweifel hinsichtlich der Constanz der chemischen Verbindungen erhoben<sup>1)</sup>, beide Male durch die hervorragendsten und genialsten Chemiker der Zeit. Beide haben grosse und werthvolle Beiträge zur Entwicklung der Atomtheorie geliefert, und es hat langdauernde und mühselige Arbeit gekostet, jedesmal den Zweifel zu beseitigen. Der bekannte Streit zwischen Berthollet und Proust, hinsichtlich der für die Wissenschaft so bedeutungsvollen Frage, wurde erst ca. 1808 beendet, nachdem Proust nach siebenjähriger Arbeit durchaus genügend bewiesen hatte, dass chemische Verbindungen nur nach constanten Verhältnissen gebildet werden.

Schon 1789 bediente Higgins sich der Annahme der Atome zur Deutung verschiedener Phänomene. Er veröffentlichte seine Theorie in „A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories“<sup>2)</sup>. Hier heisst es<sup>3)</sup>: „As two cubic inches of hydrogen gas require but one cubic inch of oxygen gas to condense them to water, we may presume, that they contain an equal number of divisions, and that the difference of the specific gravity of those gases depends on the size of their respective particles.“ Da er es indessen für unwahrscheinlich hält, dass ein Sauerstoffatom sich mit zwei, drei oder mehreren Wasserstoffatomen verbinde oder umgekehrt, weil man alsdann Zwischenstadien, ähnlicherweise wie bei den Oxyden des Schwefels und Stickstoffs zu finden erwarten müsste, schliesst er: „that water is composed of a single ultimate particle of oxygen and a particle of hydrogen“. Leugnen lässt sich nicht, dass hier eine vollständig atomistische Auffassung der Zusammensetzung des Wassers vorliegt. Auch lassen sich hieraus bezüglich der relativen Gewichte des Sauerstoff- und Wasserstoffatoms Folgerungen machen, die ganz mit denen Dalton's übereinstimmen; die genannten Gewichte müssen nämlich dem specifi-

<sup>1)</sup> Jetzt, zum dritten Male (Schützenberger und Boutlerow). —

<sup>2)</sup> Die Schrift ist mir nur durch die von demselben Verfasser im Jahre 1814 herausgegebene „Experiments and observations on the atomic theory“ bekannt. — <sup>3)</sup> Nach „Exp. and observ.“, p. 58 aus „Comp. view etc.“, p. 38.



schen Gewichte des Sauerstoffs und dem zweifachen des Wasserstoffs proportional sein.

Wir finden ferner (l. c. p. 118 bis 122 nach Comp. view etc.) bezüglich des Stickoxyds: „I also am of opinion, that every primary particle of azote is united to 2 of oxygen . . .“ — „let a third particle of oxygen unite to A (das Stickstoffatom) this is the state of the molecules of red nitrous vapour.“ — „We will suppose a fourth particle of oxygen to combine with A, this I consider to be the state of a molecule of the pale or straw coloured nitrous acid.“ — „When a fifth particle of oxygen unites . . ., this is the state of colourless nitrous acid“ (d. i. Salpetersäure). Anscheinend finden wir hier das bekannte Multiplegesetz in eben derjenigen Form abgefasst, die wir sonst Dalton zuschreiben, dies ist aber auch nur anscheinend; es liegt hier kein einziger Versuch vor, um die ausgesprochene Hypothese zu begründen, man findet keine Analyse, die das Verhältniss beleuchtet, wie die Menge des Sauerstoffs vom einen Stoff zum andern wächst und damit fällt die ganze Theorie, sie ist ein leeres Postulat, welchem vom chemischen Standpunkte alle Bedeutung abgeht.

Davy suchte trotzdem 1809 Higgins als Gründer der Atomtheorie aufzustellen und während des darüber entstandenen Streites veröffentlichte Higgins seine oben citirte Schrift, worin er Dalton als Plagiator darstellt und sich überhaupt, durch viele rücksichtslose Aeusserungen gegen Dalton und dessen warmen Vertheidiger Thomson, weniger vortheilhaft bemerkbar macht.

Dalton ist unbestreitbar der erste, welcher zielbewusst Bestimmungen der Atomgewichte durchführt und er bezeichnet dies selbst als einen Hauptzweck seines Werkes: „New system of chemical philosophy“. Indessen scheint es, dass auch er nicht zur Annahme der Atome auf rein chemischem Wege gelangt ist, er betrachtet dieselben als a priori gegeben, als untheilbare kleine Theile, woraus alle Körper gebildet sind. Jedoch, durch die Verbindung, welche Dalton zwischen dieser Idee und den analytischen Resultaten zuwege bringt — schafft er sich die Priorität auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen. Seine Vorgänger verfolgten entweder einseitig die reinen Versuche, oder die Speculation ohne experimentelle Grundlage.

Im Jahre 1804 wurde Thomson zum ersten Male von Dalton eine Reihe Atomgewichte mitgetheilt<sup>1)</sup>: Wasserstoff = 1, Kohlenstoff = 5, Stickstoff = 5, Sauerstoff = 6,5<sup>2)</sup>, aber erst 1808 erschien der erste Band seines obengenannten „New system of chemical philosophy“, worin man indess diese Reihe weder berichtigt noch erweitert findet. Dagegen

<sup>1)</sup> Kopp, Gesch. II, 371. — <sup>2)</sup> Wahrscheinlich ein Druckfehler, statt 5,666, den älteren Wasseranalysen entsprechend, 85 Thle. Sauerstoff : 15 Thln. Wasserstoff.



sind hier die bekannten Thesen aufgestellt, welche ihm dazu dienten, die Constitution der Verbindungen und damit auch die Gewichte der Atome zu finden <sup>1)</sup>).

1. Sofern zwei Stoffe nur eine Verbindung mit einander bilden, muss diese als zweifach betrachtet werden (d. i. eine Verbindung eines Atomes jeder Art), falls nicht ganz besondere Gründe dagegen sprechen.
2. Kennt man zwei Verbindungen beider Stoffe, so ist die eine als zweifache, die andere als dreifache anzusehen.
3. Bilden zwei Stoffe dreierlei Verbindungen, so ist die eine zweifach, die beiden anderen sind dreifach.
4. Sind vier Verbindungen bekannt, so ist die eine derselben zweifach, zwei sind dreifach, eine ist vierfach u. s. w.

Diese Gesetzmässigkeiten bilden die Grundlehren des Dalton'schen Lehrgebäudes, und er suchte mit grossem Eifer und vieler Ausdauer dieselben geltend zu machen, obschon bald viele berechtigte Einwände hinsichtlich der augenscheinlichen Willkürlichkeit derselben sich erhoben.

Eine grössere Bedeutung aber gewann die Lehre von den multiplen Proportionen, welche, obgleich sie die Basis der genannten Thesen bildet, erst in den beiden später erschienenen Bänden des Dalton'schen Werkes dargestellt ist <sup>2)</sup>. Selbst hier ist das Gesetz zwar an mehreren Stellen nachgewiesen, nirgends aber findet man es als allgemein gültig ausgesprochen, wie es jetzt unter dem Namen „das Dalton'sche Gesetz“ in allen chemischen Lehrbüchern vorkommt. Er beobachtete das Phänomen in zahlreichen Fällen, verstand auch die Bedeutung desselben für die Bestimmungen der Atomgewichte zu würdigen, betrachtete es aber als eine natürliche Folge der Existenz der Atome. Wir verfahren jetzt umgekehrt; aus dem gefundenen Gesetze schliessen wir: es giebt gewisse gemeinschaftliche Factoren der verschiedenen Gewichtsmengen eines Stoffes, die sich mit einer gegebenen Gewichtsmenge eines anderen Stoffes verbinden. Hieraus folgern wir nun, dass diese Factoren, für eine passende, willkürlich gewählte Einheit berechnet, ein Ausdruck sind für die Stoffmengen, welche in chemischen Processen immer zusammen auftreten, und deshalb Atomgewichte benannt werden. Als Einheit wählte Dalton 1 Gewichtstheil Wasserstoff, dem er 1 Atom Wasserstoff gleich setzte. Theils zeigten die Resultate, dass dies das kleinste aller Atomgewichte war, theils erhielt man hierdurch die einfachsten Zahlenverhältnisse. Weil aber nur eine Verbindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff be-

---

<sup>1)</sup> l. c. p. 214. — <sup>2)</sup> Vol. II, 1810; Vol. III, 1827.



kannt war, so folgte daraus, dass diese eine zweifache sein musste, und aus der Zusammensetzung des Wassers wurde das Atomgewicht des Sauerstoffs  $= 7$  <sup>1)</sup> berechnet, also etwas höher als in der ersten vorläufigen Tabelle von 1804 angegeben ist. Diese Zahl ist aber auch zu klein und in zweifacher Weise unrichtig. Erstens ist sie aus einer nicht hinreichend begründeten Formel für die Zusammensetzung des Wassers gewonnen, und dann stützt sich dieselbe auf eine von Gay-Lussac und Humboldt angegebene Zusammensetzung des Wassers nach dem Verhältnisse 1 Thl. Wasserstoff : 6,94 Thln. Sauerstoff, welches Dalton, der in dieser Richtung keine Versuche angestellt, auf 1 : 7 abrundet. Obschon Gay-Lussac's und Humboldt's Arbeit eine grosse Verbesserung der früheren Wasseranalysen zeigte, musste sie doch nach und nach Correctionen erleiden; doch weder Biot's und Arago's specifische Gewichtsbestimmungen des Sauerstoffs und des Wasserstoffs vom Jahre 1807, noch Berzelius' und Dulong's späteren Versuche, gaben Dalton Veranlassung, seine Zahlen zu berichtigen. Auch in dem 1827 erschienenen dritten Bande seines „New system“, wo er selbst seine Zahl 7 auf die alten von Cavendish und Lavoisier <sup>2)</sup> herstammenden Angaben der specifischen Gewichte stützt, findet man keine Berichtigung. Dieser numerische Fehler des Werthes, welcher für alle anderen Atomgewichte zu Grunde liegt, pflanzt sich deshalb durch das ganze Dalton'sche System fort. Aber auch hinsichtlich des andern Fehlers trägt Dalton die Schuld. Er bespricht selbst die Möglichkeit <sup>3)</sup>, dass das Wasser eine dreifache Verbindung sein kann und hieraus würde dann die Veränderung des Atomgewichtes des Sauerstoffs entweder zu 14 ( $H_2O$ ) oder zu  $3\frac{1}{2}$  ( $HO_2$ ) eine Folge sein, Dalton kann aber dafür keinen zwingenden Grund angeben. Ein solcher Grund war schon seit 1805 vorhanden, als Gay-Lussac in Verbindung mit Humboldt <sup>4)</sup> nachwies, dass das Wasser durch die Vereinigung des Sauerstoffs mit genau dem doppelten Volumen Wasserstoff gebildet würde. Später zeigte ersterer in seiner Arbeit „Sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres“ <sup>5)</sup>, dass ein ähnliches einfaches Verhältniss auch hinsichtlich anderer Gasarten stattfände. Gay-Lussac sprach es als ein allgemein gültiges Gesetz aus, dass die Gasarten sich nicht nur nach einfachen Volumverhältnissen verbinden, sondern auch dass die hierbei stattfindende Contraction zum

---

<sup>1)</sup> Wenn Avogadro 1811 im Journal de Physique LXXIII, 62 anführt, dass Dalton das Atomgewicht des Sauerstoffs mit 6 bezeichnet hat, so muss dies auf einem Irrthum beruhen. Für alle seine späteren Atomgewichtsbestimmungen liegt die Zahl 7 zu Grunde. — <sup>2)</sup> Vol. II, l. c. p. 276. — <sup>3)</sup> Vol. II, l. c. p. 276. — <sup>4)</sup> Siehe im speciellen Theile. — <sup>5)</sup> Mém. d'Arc. II, 1809.



Volumen einer der componirenden Luftarten in einem einfachen Verhältniss stehe.

Hinsichtlich des Wassers räumte Dalton zwar die Gültigkeit dieses Satzes ein und adoptirte sogar die mit Hülfe desselben berechnete gewichtsprocentische Zusammensetzung des Wassers<sup>1)</sup>. Als Gesetz wollte er den Satz jedoch nicht anerkennen, und die Versuche Gay-Lussac's über andere Luftarten, sowie die Uebereinstimmung, die er zwischen seinem Gesetz und der Atomtheorie fand — waren Gegenstand heftiger Angriffe seitens Dalton's.

Wesentlich waren es die Stickstoffverbindungen, welche ein reiches Material für Untersuchungen in dieser Hinsicht lieferten. Dalton hatte bei seinen Versuchen gefunden, dass 10 Vol. Sauerstoff sich mit 18 Vol. Stickoxyd zu „nitric acid“ (d. h. in diesem Zusammenhange dasselbe wie unsere Untersalpetersäure), verbinden. Er behauptet aber zugleich<sup>2)</sup>, die genannte Sauerstoffmenge könne sich auch, den Umständen nach, mit 13 bis 36 oder eine beliebige dazwischenliegende Anzahl Volumen Stickoxyd verbinden, und dies alles nach den verschiedenen Mischungsverhältnissen der Gasarten und der Weite und Länge der Eudiometerröhren. In dem Falle, wo der Sauerstoff 3,6 Vol. Stickoxyd aufnimmt, und dieses Volumen ist, mit seinen Zahlen ausgedrückt das Zweifache der zur Untersalpetersäurebildung nöthigen Menge, bildet sich salpetrige Säure; diese wird alsdann, wenn man das Stickoxyd als zweifache Verbindung betrachtet, aus 2 At. Stickstoff und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt. — „Wäre das andere Extrem“, sagt Dalton, „1 Vol. Sauerstoff mit 1,9 Vol. Stickoxyd gewesen“, so würde dies einer Verbindung von einem Atom Stickstoff mit drei Atomen Sauerstoff entsprechen. Diese Verbindung benennt Dalton „oxynitric acid“ und obgleich diese nicht rein dargestellt werden kann, meint er doch, dass sie constant auftrete, wenn das besprochene Mischungsverhältniss grösser ist als 1 : 1,8. Insofern in den von Dalton angeführten Daten nicht ein Druckfehler vorliegt, beruht also die Existenz dieses neuen Stoffes auf einer fehlerhaften Berechnung des Versuches über die Synthese der Untersalpetersäure. Erst im Jahre 1827<sup>3)</sup> verlässt er die Annahme einer „Oxysalpetersäure“, und gleichzeitig erklärt er, dass die von ihm als „nitric acid“ bezeichnete Verbindung Untersalpetersäure ist, während „the real nitric acid“ auf Grund besserer Salpeteranalysen als eine von jener verschiedene Verbindung von 2 At. Stickstoff mit 5 At. Sauerstoff bestimmt wird.

Indessen hatte Gay-Lussac<sup>4)</sup> ursprünglich gezeigt, dass keine anderen Verbindungsverhältnisse zwischen Sauerstoff und Stickoxyd

---

<sup>1)</sup> Siehe im speciellen Theile. — <sup>2)</sup> Seine Versuche geben, richtig berechnet, 19 Vol., siehe unter „Stickstoff“. — <sup>3)</sup> New system III, 316. — <sup>4)</sup> Mém. d'Arc. II, 235.



bestanden als: 1 Vol. Sauerstoff mit 2 Vol. Stickoxyd : Untersalpetersäure, und mit 4 Vol. Stickoxyd: salpetrige Säure. Die Verschiedenheit der Resultate, wozu Dalton gekommen, lag darin, dass er bei seinen Versuchen dermaassen enge Glasröhren benutzte, dass die Gasarten nicht hinlänglich auf einander einwirken konnten; in solchen Fällen wird die salpetrige Säure nur schwierig vom Wasser absorbirt, eben nur durch Umschütteln, und alsdann wird auch Stickoxyd absorbirt werden. Gay-Lussac vermied bei der Benutzung weiterer Glasröhren diesen Fehler, und durch Anwendung grösserer Wassermengen auch die Entwicklung von Stickoxyd, welche sonst durch die Zersetzung der Untersalpetersäure mit wenig Wasser hervorgerufen wird. Ohne die Vorthelle dieser Methode einzuräumen, führt Dalton <sup>1)</sup> als Stütze für seine oben besprochenen Versuche an, dass Gay-Lussac's Resultate auf die Hypothese gebaut sind, dass sich alle Gasarten nach Volumen, die im einfachen Verhältnisse zu einander stehen, verbinden. Diese Hypothese in Verbindung mit der Atomtheorie gesetzt, würde mit sich führen, dass die Zahl der Atome in gleichen Volumina entweder für alle Gasarten gleich gross sein müsste, oder doch jedenfalls in einem einfachen Verhältnisse zu einander stehen müssten. Eine solche Hypothese hatte Dalton selbst ehemals aufgestellt, aber wieder verlassen, weil dieselbe forderte, dass das Stickoxyd gleich viele Atome enthalten müsste, als das gleiche Volumen Sauerstoff. Denkt man sich aber eine Verbindung von einem Volumen Sauerstoff mit einem Volumen Stickstoff, so erhält man zwei Volumen Stickoxyd und die Zahl der Atome nach der Verbindung ist alsdann nur die Hälfte der Zahl vor derselben.

Um das Hinderniss, welches sich der Vereinigung der Dalton'schen Atomtheorie und der Gay-Lussac'schen Volumentheorie entgegenstellte, zu beseitigen, musste eine neue Hypothese aufgestellt werden, und eine solche liess auch nicht lange auf sich warten. Sich namentlich auf die Versuche Gay-Lussac's stützend, griff Avogadro <sup>2)</sup> 1811 wieder den Gedanken auf, dass Gase bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur in gleich grossen Volumina gleiche Anzahl Atome, oder wie er sie nannte „Moleküle“ enthalten; er betrachtet diese Annahme als die wahrscheinlichste Deutung der Thatfachen und auch als ein Mittel, sowohl das relative Gewicht der Moleküle der Gase, als die relative Zahl derselben in den Verbindungen zu bestimmen. Weil das Product einer Verbindung zweier Gase, deren im Vorgange betheiligte Volumina ungleich sind, nicht immer das ursprüngliche Volumen des einen (mit dem kleineren Volumen betheiligten) Componenten besitzt, so unterscheidet Avogadro wesentlich zwischen Atomen (*molecules élémentaires*) und Molekülen (*molecules constituentes*) der einfachen Stoffe.

---

<sup>1)</sup> New system II, appendix. — <sup>2)</sup> Journal de Phys. LXXIII.



Die Moleküle dieser Stoffe betrachtete er als aus einer gewissen Menge Atome bestehend, welche durch gegenseitige Attraction unter einander verbunden sind. Wenn nun ein solches Molekül sich mit einem Molekül eines andern Stoffes verbindet, so wird das zusammengesetzte Molekül (*molécule integrante*), welches hieraus hervorgehen sollte, in zwei oder mehrere Moleküle gespalten, wovon jedes aus der Hälfte, dem Viertel u. s. w. der Atome des zweiten constituirenden Moleküls zusammengesetzt ist. In allen untersuchten Fällen findet Avogadro eine Volumenverdoppelung hinsichtlich desjenigen Componenten, welcher mit dem kleinsten Volumen der Verbindung Zutritt, in der Weise wie beim Wasser, Ammoniak, Stickoxydul und Stickoxyd, wo also eine Spaltung der Moleküle in zwei Theile vorgegangen ist. Jedoch giebt er zu, dass Fälle eintreten, wo eine Spaltung in vier, acht u. s. w. Theile vorgeht.

Avogadro berechnet nun durch Hülfe des aufgestellten Gesetzes einige Atomgewichte als das Verhältniss zwischen dem specifischen Gewicht der gasförmigen Grundstoffe.

In einigen Fällen geht er von dem Volumenverhältnisse zwischen den Bestandtheilen einer gasartigen Verbindung aus, welches er oft durch einen Analogieschluss erhält; er schliesst auf die Weise, dass der Schwefel der schwefligen Säure die Hälfte des Volumens der Verbindung einnehme, in gleicher Weise wie der Sauerstoff im Wasser, der Stickstoff im Stickoxyd, der Sauerstoff im Stickoxydul. Ist alsdann die gewichtsprocentische Zusammensetzung der Verbindung bekannt, so erhält er durch eine einfache Proportion das Verhältniss zwischen den specifischen Gewichten. Mitunter sind seine Folgerungen doch etwas übereilt. Wie Dalton schliesst er z. B. von den zwischen Schwefel und Phosphor bestehenden Analogien auf eine analoge Zusammensetzung ihrer Oxyde. Er giebt hiernach der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure die Formeln  $\text{PO}_3$  und  $\text{PO}_2$ , die er doch später, durch Davy belehrt, zu  $\text{PO}_2$  und  $\text{PO}$  ändert. Auch bestimmt er das Atomgewicht mehrerer Metalle, theils aus den Oxyden, theils aus den Chloriden, indem er mehr oder weniger willkürlich eine bestimmte Constitution der Verbindung voraussetzt, wonach er dann die Berechnung ausführt.

Während Avogadro überhaupt keine selbständigen experimentellen Beiträge giebt, kamen die Versuche Dalton's schon früh, ihrer Ungenauigkeit wegen, in Misscredit. Nur selten machte er mehr als einen einzigen Versuch jeder Art, und wo er auf verschiedenem Wege die Bestimmung eines Atomgewichtes zu erzielen versuchte, schwanken die erhaltenen Resultate oft stark.

Die Methoden, welche er zur Bestimmung des Atomgewichtes der Metalle benutzte, haben sich doch grösstentheils bis auf die neueste Zeit aufrecht erhalten.



Seine Methoden waren:

1. Verbrennung eines bestimmten Gewichts des Metalles.
2. Auflösung des Metalles in einer Säure, Fällung des Oxydes mit Alkali und Wägen nach hinreichendem Trocknen.
3. Ueberführung des Sauerstoffs von einem Metalle auf ein anderes <sup>1)</sup>.
4. Bestimmung des Wasserstoffvolumens, welches sich beim Lösen einer gegebenen Menge eines Metalles in einer Säure entwickelt.
5. Oxydation niederer Oxyde durch Behandlung mit einer Chlorkalklösung von bekannter Stärke <sup>2)</sup>.
6. Bestimmung des Volumen Stickoxyd, welches ein Metall beim Lösen in Salpetersäure entwickelt. Nach Umsetzung des gefundenen Volumens in Gewicht, wird  $\frac{7}{8}$  hiervon der vom Metalle aufgenommenen Sauerstoffmenge entsprechen, indem das Metall für je 2 Atome Stickoxyd 3 Atome Sauerstoff aufnimmt <sup>3)</sup>.

Man sieht, dass mehrere dieser Methoden die Grundlage für viele Atomgewichtsbestimmungen der Neuzeit bilden, wiewohl sie im Laufe der Zeit sich zu einer weit grössern Vollkommenheit entwickelt haben.

Die genaue Bestimmung der Atomgewichte war indess nicht so sehr die Aufgabe Dalton's, als vielmehr approximative Bestimmungen herbei zu schaffen. Wir sehen z. B. oft, dass er seine Zahlen abrundet, mitunter wählt er eine Mittelzahl zweier Bestimmungen, die um mehrere Einheiten von einander abweichen. Dieses Abrunden der Resultate, gegen welches wir zwar viel einwenden könnten, trat bei Dalton wohl immer anspruchslos auf, spielte jedoch bald eine ganz andere Rolle bei den englischen Chemikern der damaligen Zeit.

Im Jahre 1815 veröffentlichte Prout in Thomson's Annals of Philosophy, vol. VI, eine Reihe von Atomgewichten der Grundstoffe, welche von den specifischen Gewichten in Gasform abgeleitet waren, und sich auf eine vollständige Durchführung der Volumentheorie Gay-Lussac's stützte. Er findet hier, dass sämtliche Atomgewichte ganze Multipla des Gewichts des Wasserstoffs bilden. Obgleich nun diese Regel nur durch eine Abrundung der in den einzelnen Fällen erhaltenen Zahlen hervortritt und obgleich der Verfasser selbst die Richtigkeit dieses „Gesetzes“ bezweifelt und deshalb anonym auftritt, indem er sagt: „He has not that confidence in his abilities as an experimentalist as to induce him to dictate to others far superior to himself in chemical experiments and fame“, wurde dieser Gedanke doch von Anderen mit Begierde ergriffen, und als ein allgemeingültiges Gesetz aufgestellt. Die Richtigkeit desselben ist wieder und wieder bestritten, ebenso oft wieder

---

<sup>1)</sup> Siehe unter „Pt“. — <sup>2)</sup> Siehe unter „Fe“. — <sup>3)</sup> Siehe unter „Ag“.



aufgestellt und vertheidigt worden, obwohl in einer modificirten Gestalt, ohne dass man das Problem in der Form, wie es jetzt vorliegt, als gelöst betrachten kann.

Thomson's Bestimmungen der Atomgewichte fast aller bekannten Grundstoffe<sup>1)</sup> waren durchgehends mit dem Gesetze Prout's übereinstimmend. Sie wurden, trotz des Tadels, der denselben durch mehrere nicht englische Chemiker zu Theil wurde, lange Zeit von den Engländern benutzt. Der grösste Theil seiner Bestimmungen war durch Doppelzersetzung der Salze in der Weise ausgeführt, dass diese genau in den nach den Atomgewichten berechneten Mengen abgewogen und in Wasser aufgelöst wurden; es zeigte sich dann, dass sie einander vollständig fällten und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit keinen Ueberschuss irgend eines der ursprünglichen Salze enthielt. Schon der Umstand, dass gar nichts darüber angegeben ist, wie er die abzuwägenden genauen Gewichtsmengen bestimmt, auf welche Weise die Versuche eine Prüfung der Atomgewichte, statt einer Bestimmung derselben werden, macht einem den Werth der Arbeit verdächtig. Ganz schwindet der Werth, nachdem es sich erwiesen, dass die von Thomson benutzten Methoden ganz unbrauchbar gewesen sind. Nach den Untersuchungen von Turner und Berzelius ist es dargethan, dass bei mehreren der ausgeführten Doppelzersetzungen ein Ueberschuss des einen Salzes mit niedergerissen wird, und eine genaue Bestimmung wird folglich unmöglich. In anderen Fällen (z. B. bei der Bestimmung des Au und U) sind die benutzten Methoden sogar derart, dass das denselben von Berzelius<sup>2)</sup> beigelegte Prädicat „Charlatanerie“ nicht ganz unberechtigt scheint.

Berzelius hatte sich schon seit 1807 mit der Analyse chemischer Verbindungen beschäftigt, von der Ueberzeugung durchdrungen, wie nothwendig es sei, die Analyse zu einer solchen Vervollkommnung zu bringen, dass man dadurch sichere Data für die Berechnungen erhalten könne. „Om vi hade två eller tre riktiga analyser“ sagt er<sup>3)</sup>, „så skulle det vara en stor vinst för vetenskapen, emedan desse då kunde tjena oss til pröfningsmedel för andra analyser.“ (Hätten wir zwei oder drei richtige Analysen, so würde dies ein grosser Gewinn für die Wissenschaft sein, indem wir dann darin einen Probirstein für andere Analysen hätten.) Als Beispiel der Unsicherheit, welche hinsichtlich der genauen Zusammensetzung der Verbindungen herrschte, wollen wir nur eine so wichtige Verbindung wie die schwefelsaure Baryterde nennen. Chemiker wie Thenard, Rose, Bucholz, Berthier und Berthollet hatten die Schwefelsäuremenge zwischen 25,18 und 33 Procent variirend gefunden<sup>4)</sup>. Auf ähnlich unsicherer Basis ruhten die meisten

<sup>1)</sup> Thomson, First principles of chemistry 1—11, 1825. — <sup>2)</sup> Berzelius' Jahresber. VI, 181. — <sup>3)</sup> Afhdl. i. Fys. etc. V, 94. — <sup>4)</sup> Mém. d'Arc. II, 42.



Atomgewichte Dalton's, Avogadro's und Thomson's; welchem Versuche man den Vortritt geben sollte, beruhte meistens auf losem Schätzen.

Berzelius duldet keine Unsicherheit, wählt niemals nach blossen Schätzen, verlässt sich nur auf den Versuch, und zwar in den meisten Fällen auf seine eigenen. Der allergeringste Zweifel hinsichtlich der Genauigkeit eines Versuches bringt ihn sofort dazu, den Versuch wieder zu prüfen. Noch in seinem hohen Alter finden wir ihn damit beschäftigt, seine „Normalanalysen“ zu prüfen, um so mehr, als die analytischen Methoden sich mehr und mehr vervollkommneten. Seine Arbeiten waren deshalb bald Gegenstand der Bewunderung der chemischen Welt, man staunte über die bisher unerhörte Genauigkeit derselben und öffentlich regte sich der Wunsch, die Arbeitsweise kennen zu lernen. Hierauf antwortete Berzelius<sup>1)</sup>: „Suche die Methode der Analyse aufzufinden, bei welcher die Genauigkeit des Resultats am wenigsten von der Geschicklichkeit des operirenden Chemikers abhängt, und wenn diese ausgewählt ist, so sinne nach, welche unvermeidlichen Umstände vorhanden sind, die das Resultat unrichtig machen, und ob es durch sie vergrößert oder verringert wird. Dann mache eine zweite Analyse, in welcher gerade das Gegentheil allein stattfinden kann. Bleibt das Resultat dasselbe, so ist der Versuch richtig.“ Dieser Ausspruch bildet in seiner ganzen Einfachheit die Basis jeder Atomgewichtsbestimmung, wie überhaupt jede Arbeit von wirklichem, chemischem Werthe.

Im Jahre 1810 erschien sein erster „Forsök rörande de bestämda proportionar, hvori den oorganiska naturens beståndsdelar finnas förenade“<sup>2)</sup>. (Versuch bezüglich der bestimmten Proportionen, in welchen die Bestandtheile der anorganischen Natur vereinigt sind.) Es scheint fast aus dieser Abhandlung hervorzugehen, dass Berzelius unabhängig von Dalton zum Gesetze von den multiplen Proportionen gelangt sein würde; wir wollen jedoch auf diese müssige Prioritätsfrage nicht weiter eingehen, namentlich weil Berzelius selbst diese niemals berührt. Indessen schliesst er sich, obgleich mit den Einzelheiten der Dalton'schen Arbeit unbekannt, gern dessen Multiplagesetz an. Dies bestätigen ja seine eigenen Resultate, die er in folgender Regel zusammenfasst: Wenn zwei Stoffe sich mit einander in mehreren Verhältnissen vereinigen und das Gewicht des elektro-negativen Bestandtheiles constant ist, so sind die Gewichtsmengen des elektro-positiven Bestandtheils Multipla, deren geringster Menge mit  $1\frac{1}{2}$ , 2, 4, den Verbindungen  $A + B$ ,  $2A + 3B$ ,  $A + 2B$ ,  $A + 4B$  entsprechend, wogegen er niemals das Verhältniss  $A + 3B$  findet. Später<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Gilbert's Annalen N. F. XVIII, 1814, 537. — <sup>2)</sup> Afhdl. i Fys. etc. III. — <sup>3)</sup> Lärbok 1812, II, 561.



ist er geneigt anzunehmen, dass auch das Verhältniss  $A + 1\frac{1}{2} B$  nur anscheinend ist, indem dies von möglichst unbekannten niederen Verbindungsverhältnissen herrührt. Gäbe es nämlich ausser den zwei, vorläufig als  $A + B$  und  $2A + 3B$  bestimmten Verbindungen, eine noch niedrigere Stufe (mit weniger B), so würde diese  $A + B_1$  werden und falls dann  $B = 2B_1$ , würden jene beide  $A + 2B_1$  und  $A + 3B_1$ . Obgleich er diese Möglichkeit immer mehr und mehr wahrscheinlich findet<sup>1)</sup>, wagt er doch nicht die Frage als abgemacht zu betrachten, „denn dies kann erst dann geschehen, nachdem die Grenzen der Verbindungsfähigkeit jedes einzelnen Stoffes festgesetzt sind“.

Wegen der Bedeutung der Sauerstoffverbindungen für die Atomgewichtsbestimmungen und weil das specifische Gewicht des Sauerstoffs sich ungleich leichter bestimmen lässt, als das des Wasserstoffs, wählt Berzelius als Einheit für die Atomgewichte den Sauerstoff, indem er  $O = 100$  setzt.

Bezüglich der Grundstoffe wählt er die Volumentheorie Gay-Lussac's und giebt so dem Wasser die Formel  $H_2O$ ; weil er aber lange Zeit sowohl Stickstoff als Chlor als zusammengesetzte Stoffe betrachtet, bleiben Sauerstoff und Wasserstoff die einzigen Elemente, die im Gaszustande gemessen werden können, wodurch die directe Anwendung der Theorie bedeutend gehemmt wird. Er verbleibt fortdauernd ein eifriger Gegner des Avogadro'schen Gesetzes, weil er die Annahme von den Atomen der Grundstoffe als aus kleineren Theilen zusammengesetzt (cfr. die *molecules constituantes* und *molecules élémentaires* Avogadro's), als absurd betrachtete.

Das relative Gewicht der Atome bestimmt er theils aus den Oxyden, theils aus den Schwefelverbindungen und Salzen, indem er folgende Regeln benutzt.

1. Wenn ein Grundstoff mehrere Oxyde bildet, sucht man das Verhältniss zwischen den Sauerstoffmengen und berechnet dann das Resultat auf die möglichst einfache Zahl der Atome. Mitunter geben dann diese Verhältnisszahlen geradezu die Zahl der Sauerstoffatome, die mit dem andern Stoffe (dem Radicale) verbunden sind, an, z. B. in den Antimonoxyden mit den Sauerstoffverhältnissen 3:4:5. Wenn man aber hier die Menge des Radicals in den Oxyden einem Atome gleich setzt, so sind zwei Fehler möglich: theils, dass das als  $RO$  betrachtete Oxyd  $R_2O$  sein könnte, theils auch, dass das als  $RO_3$  angenommene wirklich  $R_2O_3$  ist, diese Fehler aber zu bestimmen, hält er zu der Zeit für unmöglich. Oxyde der Formel  $R_2O_4$ ,  $R_2O_5$ ,  $R_2O_6$  betrachtet Berzelius als unwahrscheinliche.

---

<sup>1)</sup> Versuch der Theorie der chemischen Proportionen.



2. Die Schwefelverbindungen der Stoffe werden sowohl unter einander als mit den Oxyden verglichen (z. B. As).
3. Wenn eine Säure sich mit einer Base zu einem neutralen Salze vereinigt, so ist die Sauerstoffmenge der Säure ein ganzes Multiplum der Sauerstoffmenge der Base und der Multiplikator im Producte ist am häufigsten eben den Sauerstoffatomen der Säure gleich, z. B.  $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SO}_2$ .

Die bei der Feststellung solcher Regeln fast nie ganz zu vermeidende Willkürlichkeit macht sich hier auch geltend, namentlich hinsichtlich der ersten dieser drei Regeln. Hieraus resultirte, dass Berzelius, indem man nach den veränderten Gesichtsweisen bald der einen, bald einer andern Formel den Vortritt gab, seine Atomgewichte nachgerade verändern musste. Ursprünglich war er mehr geneigt, den negativen Bestandtheil in chemisch activen Verbindungen mit mehreren Atomen, dem einzelnen Atom des „Radicals“ gegenüber auftreten zu lassen; nur diejenigen Verbindungen waren reine zweifache, wo, wie in den Suboxyden die Bestandtheile durch sehr schwache Affinitäten gebunden waren. Diejenigen Metalle (Eisen, Mangan, Cerium), wo der Sauerstoff des Oxydes sich zu dem Sauerstoffe des Oxyduls wie  $1\frac{1}{2}:1$  verhält, erhalten deshalb für ihre Sauerstoffverbindungen die Formeln  $\text{RO}_3$  und  $\text{RO}_2$ . Wo hingegen wie bei Platin, Quecksilber und Kupfer das entsprechende Sauerstoffverhältniss  $2:1$  beträgt, betrachtet er die Oxydule, obgleich dieselben salzbildend sind, als von der Formel  $\text{RO}$ , die Oxyde folglich als  $\text{RO}_2$ .

Diesen Grundsätzen gemäss und durch Versuche, welche unter dem einzelnen Stoffe speciell besprochen werden sollen, sind die Werthe bestimmt, die in der ersten von Berzelius<sup>1)</sup> 1815 veröffentlichten Atomgewichtstafel gefunden werden. Man sieht, dass er hinsichtlich der Feststellung des Werthes mehrerer Stoffe schwankte, indem sowohl höhere als niedere Grenzen, von verschiedenen Versuchen herrührend, angegeben sind. Theils als Folge der Einwirkung, welche die Veränderung einzelner Atomgewichte auf andere ausübte, theils endlich, wegen der modificirten Anschauung der atomistischen Zusammensetzung der Verbindungen finden wir in einer drei Jahre jüngern Tabelle<sup>2)</sup>, die Atomgewichte oft bedeutend von den früher angegebenen abweichend.

---

<sup>1)</sup> Thomson, Annales of philos. III. — <sup>2)</sup> Versuch der Theorie der chemischen Proportionen.



| N a m e               | 1815<br>wahrschein-<br>licher Werth | Minimum | Maximum | 1818     |
|-----------------------|-------------------------------------|---------|---------|----------|
| Sauerstoff . . . . .  | 100                                 | —       | —       | —        |
| Schwefel . . . . .    | 201,00                              | 200     | 210     | 201,165  |
| Phosphor . . . . .    | 167,512                             | 167,3   | —       | 196,75   |
| „Murium“ . . . . .    | 139,56                              | —       | 157,7   | —        |
| „Fluoricum“ . . . . . | 60,00                               | —       | —       | 75,05    |
| Bor . . . . .         | 73,273                              | —       | —       | 69,665   |
| Kohlenstoff . . . . . | 75,1                                | 73,6    | 75,9    | 75,33    |
| Nitrium . . . . .     | 79,54                               | 75,51   | —       | —        |
| Wasserstoff . . . . . | 6,636                               | —       | 7,63    | 6,175    |
| Arsen . . . . .       | 839,9                               | —       | 852,2   | 940,77   |
| Molybdän . . . . .    | 601,56                              | —       | —       | 596,8    |
| Chrom . . . . .       | 708,045                             | —       | —       | 703,638  |
| Wolfram . . . . .     | 2424,24                             | —       | —       | 1243,97  |
| Antimon . . . . .     | 1612,96                             | —       | —       | 1612,9   |
| Tellur . . . . .      | 806,48                              | —       | 819,0   | 806,45   |
| Titan . . . . .       | 1801,0                              | —       | —       | —        |
| Silicium . . . . .    | 216,66                              | —       | —       | 296,42   |
| Rhodium . . . . .     | 1490,31                             | —       | —       | 1500,1   |
| Platin . . . . .      | 1206,7                              | —       | —       | 1215,226 |
| Gold . . . . .        | 2483,8                              | —       | —       | 2486,0   |
| Palladium . . . . .   | 1407,56                             | —       | —       | 1407,5   |
| Silber . . . . .      | 2688,17                             | —       | 2718,31 | 2703,21  |
| Quecksilber . . . . . | 2531,6                              | 2503,13 | 2536,1  | 2531,6   |
| Kupfer . . . . .      | 806,48                              | 800,0   | —       | 791,39   |
| Nickel . . . . .      | 733,8                               | —       | —       | 739,35   |
| Kobalt . . . . .      | 732,61                              | —       | —       | 738,0    |
| Wismuth . . . . .     | 1774,0                              | —       | —       | 1773,8   |
| Blei . . . . .        | 2597,4                              | —       | 2620,2  | 2589,00  |
| Zinn . . . . .        | 1470,59                             | —       | —       | 1470,58  |
| Eisen . . . . .       | 693,64                              | —       | —       | 678,43   |
| Zink . . . . .        | 806,45                              | —       | —       | 806,45   |
| Mangan . . . . .      | 711,575                             | —       | —       | 711,575  |
| Cerium . . . . .      | 1148,8                              | —       | —       | 1149,44  |
| Ytrium . . . . .      | 881,66                              | 876,42  | —       | 805,14   |
| Aluminium . . . . .   | 228,025                             | —       | 342     | 342,333  |
| Magnesium . . . . .   | 315,46                              | 301,63  | 321,93  | 316,72   |



| N a m e              | 1815<br>wahrschein-<br>licher Werth | Minimum | Maximum | 1818    |
|----------------------|-------------------------------------|---------|---------|---------|
| Strontium . . . . .  | 1418,14                             | —       | —       | 1094,6  |
| Baryum . . . . .     | 1709,1                              | —       | —       | 1715,86 |
| Calcium . . . . .    | 510,2                               | —       | —       | 512,06  |
| Natrium . . . . .    | 579,32                              | —       | —       | 581,84  |
| Kalium . . . . .     | 978,0                               | —       | —       | 979,83  |
| Stickstoff . . . . . | —                                   | —       | —       | 177,23  |
| Chlor . . . . .      | —                                   | —       | —       | 221,325 |
| Jod . . . . .        | —                                   | —       | —       | 1266,7  |
| Selen . . . . .      | —                                   | —       | —       | 495,91  |
| Tantal . . . . .     | —                                   | —       | —       | 1825,15 |
| Uran . . . . .       | —                                   | —       | —       | 5146,36 |
| Beryllium . . . . .  | —                                   | —       | —       | 662,56  |
| Lithium . . . . .    | —                                   | —       | —       | 255,63  |

Der numerische Werth dieser, theils von Berzelius selbst, theils von seinen Schülern, unter seinen Auspicien bestimmten Zahlen, blieb im Wesentlichen lange Zeit unangetastet. Für die Entwicklungsgeschichte der Atomgewichte hingegen, beginnt in anderer Weise eine neue Phase, indem die Betrachtungsweise der physischen Verhältnisse der Stoffe und die Anwendung dieser, für die Bestimmungen der Atomgewichte, sich geltend machen.

Bevor wir diesen Abschnitt verlassen, müssen wir jedoch das Schicksal des Aequivalentbegriffes, weil wir ihn als Vorläufer des Atom-begriffes auftauchen sahen, besprechen. Während Bergmann, Richter und Wenzel hauptsächlich das Aequivalenzverhältniss zwischen den zusammengesetzten Verbindungen (Säuren und Basen) untersuchten, bestimmte Wollaston<sup>1)</sup> das Aequivalent einiger Grundstoffe. Er ging in seinen Berechnungen, die fast alle sich auf Analysen Anderer stützten und deshalb in numerischer Hinsicht ohne Bedeutung sind, vom kohlen-sauren Kalk, dessen procentische Zusammensetzung er zu 56,3 Proc. Kalk mit 43,7 Proc. Kohlensäure setzte, aus. Als Einheit der äqui-valenten Mengen setzt er 10 Gewichtstheile Sauerstoff. Indem er nun annimmt, dass die Kohlensäure im Vergleich mit Kohlenoxyd 2 Aequi-valente Sauerstoff mit 1 Aequivalent Kohlenstoff enthält, und da das Verhältniss der specifischen Gewichte des Sauerstoffs und der Kohlen-säure nach Biot und Arago wie 10:13,77 oder wie 20:27,54 ist, so

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1814, p. 1.



wird das Aequivalent des Kohlenstoffes 7,54. Dies giebt wiederum für Calcium 25,46 und durch Auflösen des kohlensauren Kalks in verschiedenen Säuren, Eindampfen zur Trockne und Wägen des gebildeten Salzes werden die Aequivalentgewichte mehrerer anderer Grundstoffe erhalten. Von diesen finden sich in seiner Tabelle angeführt:

|                    |       |                    |       |
|--------------------|-------|--------------------|-------|
| Sauerstoff . . . . | 10,00 | Natrium . . . .    | 29,1  |
| Schwefel . . . .   | 20,00 | Eisen . . . .      | 34,5  |
| Chlor. . . .       | 44,1  | Quecksilber . . .  | 125,5 |
| Calcium . . . .    | 25,46 | Kohlenstoff . . .  | 7,54  |
| Zink . . . .       | 41,00 | Stickstoff . . . . | 17,54 |
| Wasserstoff. . . . | 1,32  | Kalium . . . .     | 49,1  |
| Phosphor . . . .   | 17,40 | Kupfer . . . .     | 40,00 |

Die Willkürlichkeit dieser Zahlen, ganz von der Ungenauigkeit derselben abgesehen, ist in die Augen fallend.

Es ist ja ganz nach Belieben, was man bei Stoffen, die in vielen verschiedenen Verhältnissen Verbindungen bilden, Aequivalent benennen will. Während z. B. im oben berührten Falle das Aequivalent des Kohlenstoffs im Kohlenoxyde gleich 7,54 ist, ist die mit 10 Theilen Sauerstoff äquivalente Menge Kohlenstoff in der Kohlensäure 3,77. Ganz willkürlich ist auch das für diese Zahlen kleinste gemeinschaftliche Multiplum als Einheit für die in sämtlichen Kohlenstoffverbindungen auftretende Kohlenstoffmenge gewählt. Im Gegensatze sind aber die Aequivalentgewichte von der Hypothese der Atome vollständig unabhängig. Als ein Ausdruck der Analyse an und für sich bleiben sie, die Vollkommenheit der Analyse vorausgesetzt, unbestreitbar. Gleichgültig ob man die Zahl der Analysen, deren Multiplum oder Submultiplum wählt, hierunter birgt sich keine Theorie und hierdurch entsteht also nicht, wie hinsichtlich der Atomgewichte, eine Frage über Principien. Dieser Umstand gab später, als die Atomgewichte mittlerweile ihre Bedeutung verloren, Anlass zur allgemeinen Verbreitung der nach den Wollaston'schen Principien berechneten Aequivalente, als die einzig zuverlässigen Zahlen, indem diese nicht mehr versprachen, als sie zu halten vermochten.

Vielleicht werden die Aequivalentgewichte dereinst wieder zu ihrem Rechte gelangen, wenn wir unsere geringe Einsicht, bezüglich der zu den sicher unlöslichen Problemen gehörenden Frage über die wirkliche Structur der Verbindungen, recht zu würdigen lernen. Dass wir der Lösung dieser Frage mit Hülfe des Dogmas von den Atomen nicht näher gerückt sind, ist unzweifelhaft.



# Die physikalischen Verhältnisse als Mittel der Atomgewichtsbestimmungen.

## I. Wärmecapacität.

Der Gedanke, dass die Eigenschaften der Stoffe einfachen Gesetzen folgen, und dass die verschiedenen Eigenschaften eines Körpers von einander abhängig sind, hatte sich schon frühzeitig geltend gemacht; wir haben gesehen, wie Prout u. A. die Atomgewichte als Multipla des Atomgewichts des Wasserstoffs zu betrachten versuchten. Dalton hatte wohl eine Verbindung zwischen der Wärmecapacität der Körper und deren Atomgewichte gesucht, weil aber das Ganze nur ein speculativer Versuch war, blieben seine Resultate ohne jede praktische Bedeutung.

Dulong und Petit verfolgten aufs Neue dieselbe Idee, und da die früheren Bestimmungen der Wärmecapacität sehr ungenau (die Arbeiten von Laplace und Lavoisier, welche doch nur wenige Versuche umfassten, sowie diejenigen von de la Roche und Bérard, welche nur Gasarten betrafen, jedoch ausgenommen) waren, schafften sie durch selbständige Versuche neues Material zu Wege. Zuerst veröffentlichten sie<sup>1)</sup> eine Reihe, nach der Mischungsmethode ausgeführten Bestimmungen für verschiedene Temperaturen:

|                       | 0 bis 100 <sup>0</sup> | 0 bis 300 <sup>0</sup> | 0 bis 200 <sup>0</sup> |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Eisen . . . . .       | 0,1098                 | 0,1218                 | 0,1150                 |
| Quecksilber . . . . . | 0,0330                 | 0,0350                 | —                      |
| Zink . . . . .        | 0,0927                 | 0,1015                 | —                      |
| Antimon . . . . .     | 0,0507                 | 0,0549                 | —                      |
| Silber . . . . .      | 0,0559                 | 0,0611                 | —                      |
| Kupfer . . . . .      | 0,0949                 | 0,1015                 | —                      |
| Platin . . . . .      | 0,0335                 | 0,0355                 | —                      |

<sup>1)</sup> Schweigger's Journ. XXV, 322.



Später wiederholten sie die meisten dieser Bestimmungen, während sie zu gleicher Zeit mehrere neue, nach der von ihnen erfundenen Abkühlungsmethode, die sie sowohl als mehr zuverlässig und leichter ausführbar als die Mischungsmethode ansahen, hinzufügten. Es erwies sich alsdann, dass diese Bestimmungen mit den früheren vorzüglich übereinstimmten. Hinsichtlich 13 Stoffe fanden sie, dass das Product der Wärmecapacität und der von Berzelius angenommenen Atomgewichte ( $O = 1$ ) entweder constant 0,3795 ist oder auch ein einfaches Multiplum derselben ausmacht. Falls diese Relation allgemein gültig wäre, würde man darin eine Controle für die Richtigkeit der chemischen Analysen besitzen. Weil man jedoch, wie im vorhergehenden Abschnitte angeführt, kein absolut zuverlässiges Mittel zur Bestimmung der Anzahl der Atome in chemischen Verbindungen hat, wird auch die Bestimmung des Atomgewichtes unsicher. Indess beschränkt diese Unsicherheit sich doch darauf, dass der wahre Werth ein Multiplum oder Submultiplum des angenommenen sein kann. Indem solchermaassen Dulong und Petit die Wahl zwischen zwei gleich wahrscheinlichen Methoden hatten, erklärten sie sich für die einfachste, in Folge welcher die Atomgewichte Berzelius' dahin verändert wurden, dass das Product derselben und der Wärmecapacität der Stoffe constant 0,38 ausmachte<sup>1)</sup>.

|                    | Wärme-<br>capacität | Atomgewicht | Product |
|--------------------|---------------------|-------------|---------|
| Wismuth . . . . .  | 0,0288              | 13,30       | 0,3830  |
| Blei . . . . .     | 0,0293              | 12,95       | 0,3794  |
| Gold . . . . .     | 0,0298              | 12,43       | 0,3704  |
| Platin . . . . .   | 0,0314              | 11,16       | 0,3740  |
| Zinn . . . . .     | 0,0514              | 7,35        | 0,3779  |
| Silber . . . . .   | 0,0557              | 6,75        | 0,3759  |
| Zink . . . . .     | 0,0927              | 4,03        | 0,3736  |
| Tellur . . . . .   | 0,0912              | 4,03        | 0,3675  |
| Kupfer . . . . .   | 0,0949              | 3,957       | 0,3755  |
| Nickel . . . . .   | 0,1035              | 3,69        | 0,3819  |
| Eisen . . . . .    | 0,1100              | 3,392       | 0,3731  |
| Kobalt . . . . .   | 0,1498              | 2,46        | 0,3685  |
| Schwefel . . . . . | 0,1880              | 2,011       | 0,3780  |

Man sieht hieraus, dass das Gesetz nur hinsichtlich des Schwefels keine Aenderung herbeiführte, übrigens wohl auch nicht hinsichtlich

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys., X, 1819, 395.



des Platins, indem die in der Tabelle angeführte Zahl augenscheinlich ein Druckfehler statt 12,06 ist. Dahingegen mussten die Zahlen für Wismuth mit  $\frac{3}{4}$ , für Kobalt mit  $\frac{1}{3}$ , für Silber mit  $\frac{1}{4}$  und für die übrigen mit  $\frac{1}{2}$  multiplicirt werden.

Berzelius<sup>1)</sup> war anfangs dem Gesetze Dulong und Petit's günstig gestimmt, jedoch unter Wahrnehmung der ihm eigenen Vorsicht; erst im Jahre 1828<sup>2)</sup> unternimmt er selbst Veränderungen seiner Atomgewichte, diesem Gesetze gemäss. Die Formeln der Oxyde wurden in Uebereinstimmung hiermit verändert: die des Wismuthoxyds von  $\text{BiO}_2$  zu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; die meisten anderen Oxyde der Metalle von  $\text{RO}_2$  zu  $\text{RO}$ .

Diese Berichtigung wurde jedoch auch oftmals willkürlich; während in der Weise die Zahl des Platins unverändert verblieb, wegen ihrer Uebereinstimmung mit der Wärmecapacität, ward die Zahl des Silbers wie die der meisten anderen Metalle nur zur Hälfte reducirt, obwohl die Wärmecapacität eine Division mit 4 forderte. Auch für das Kobalt wurde das Atomgewicht in Folge der Analogie mit verwandten Metallen und ohne Rücksicht der Wärmecapacitäts-Bestimmungen von Dulong und Petit, welche sich indess auch später als fehlerhaft erwiesen, halbirt. Statt dieser Veränderung der Atomgewichte durch Hinzufügung eines Index zur Bezeichnung des Grundstoffes in den Formeln, führte Berzelius die sogenannten Doppelatome ( $\text{R} = \text{R}_2$ ) ein. Diese Bezeichnung gab grossen Anlass zur später entstehenden Verwirrung bezüglich Verwechselung der Atomgewichte mit Aequivalentzahlen.

Das Gesetz Dulong's und Petit's schien in Folge de la Roche und Bérard's<sup>3)</sup> Versuchen auch auf die Gasarten sich ausdehnen zu können. Wohl aber sah man, dass Sauerstoff und Stickstoff kleine Abweichungen darboten, diese wurden aber ausschliesslich den Observationsfehlern zugeschrieben. Die grössere Abweichung, die der Wasserstoff zeigte, musste nach Dulong und Petit von einer Ungenauigkeit in den Bestimmungen herrühren, die sich erklären liess, weil die Schnelligkeit, womit der Wasserstoff, im Gegensatze zu anderen Gasarten, sich mit den Umgebungen in Temperaturgleichgewicht setzt, so gross ist. Haycraft<sup>4)</sup> bekräftigte jedoch später, wie auch de la Rive und Marcet<sup>5)</sup>, dass alle Gasarten, sowohl die Grundstoffe als auch mehrere zusammengesetzte, bei constantem Volumen und Drucke dieselbe Wärmecapacität besitzen. Unter der Annahme der Identität des Volumens und Atoms (Moleküls) war Dulong und Petit's Gesetz also unabhängig vom Aggregatzustande der Stoffe, vorausgesetzt jedoch, dass man dieselben unter gleichen Umständen betrachtet.

---

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. I, 1822, 19. — <sup>2)</sup> Ebend. VII, 68. — <sup>3)</sup> Ann. de chim. LXXXV, 72. — <sup>4)</sup> Berzelius' Jahresber. V, 47. — <sup>5)</sup> Ann. chim. et phys. 1827, XXXV, und 1829, XLI.



Avogadro<sup>1)</sup> suchte eine durchgreifende Aenderung des ganzen Atomsystems durch eine consequente Anwendung des Gesetzes von Dulong und Petit durchzuführen, und die hierdurch erhaltenen Atomgewichte benannte er „atomes thermiques“. Indem er die Moleküle der Grundstoffe als Gruppen mehrerer oder weniger Elementaratome betrachtet, gilt es immer, Moleküle (oder Atomgruppen) analogen Baues zu vergleichen. Zwar räumt er die Schwierigkeit ein, für feste oder flüssige Stoffe die wahre Constitution des Moleküls zu erkennen, indem dieselbe von der Constitution der Moleküle desselben Stoffes in Gasform sehr verschieden sein kann. Falls aber Dulong und Petit's Gesetz auch für den Sauerstoff gelten soll und insofern das Verhältniss zwischen den Atomgewichten der verschiedenen Grundstoffe und des Sauerstoffs wirklich dasselbe als für deren thermische Atome ist, so muss die Wärmecapacität für den Sauerstoff in fester Form ( $O = 1$ ) 0,375 sein. So lange dies aber nicht experimentell constatirt ist, bleibt die Feststellung der Atomgewichte noch sehr willkürlich. Denn die Regel von der Gleichheit der Atomwärme wird fortdauernd bestehen, selbst ob alle Atomgewichte im Verhältniss zum Sauerstoff mit 2, 3.... oder mit  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ .... multiplicirt werden, wenn nur die Constante in demselben Verhältnisse verändert wird. Avogadro bestimmte nun die Wärmecapacität des Kohlenstoffs zu 0,25 und fand dann hierin wirklich einen Grund, eine solche Aenderung vorzunehmen, indem er das Atomgewicht des Schwefels und die übrigen schon von Berzelius corrigirten Atomgewichte halbirte. Indem er nämlich hinsichtlich des Atomgewichtes des Kohlenstoffs, wie dasselbe von Berzelius aus der Zusammensetzung der Kohlensäure als 0,764 bestimmt war, keinen Zweifel hegte, muss er, nach Dulong und Petit,  $0,25 \times 0,764 = 0,191$ , d. i. ungefähr die Hälfte von 0,375, haben. Das dergestalt modificirte Gesetz Dulong und Petit's giebt dann die Werthe für die Atomgewichte, welche das wahre Gewichtsverhältniss zwischen den Molekülen der Grundstoffe ähnlicher Constitution (die eine gleich grosse Anzahl Elementaratome enthalten), folglich auch zwischen den Elementaratomen selbst, repräsentiren. Dass diese Zahlen ein anderes Verhältniss zeigen als diejenigen, welche von der Dampfdichte (siehe unten) abgeleitet sind, verringert nicht, nach Avogadro, den Werth derselben. Er hält es nämlich nicht für wahrscheinlich, dass die Dampfdichte bei allen Stoffen auch Molekülen analogen Baues entspreche. Das Atomgewicht des Schwefels im Verhältniss zum Sauerstoff soll dergestalt nach Avogadro nur die Hälfte der Berzelius'schen Zahl 2,01 betragen, während in Folge einer von Dumas vorgenommenen Dampfdichtebestimmung dieselbe Zahl dreimal so gross sein sollte, folglich: 6,03. Da aber das Schwefelatom,  $S = 6,03$ , und das Sauerstoffatom,

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. 1833—1834, LV—LVII.



$O = 1,00$ , kaum derselben Ordnung sind, können beide nicht unmittelbar mit einander verbunden werden. Avogadro meint, dass dies sich dadurch zeigen wird, dass diese Gasarten bei constantem Volumen nicht gleiche Wärmecapacität besitzen.

Ausser dem Kohlenstoff bestimmte Avogadro auch die Wärmecapacität des Phosphors, Arsens und Jods.

Als die Wärmecapacität des Phosphors, die früher nicht bestimmt war, findet er 0,385 und die Gleichung:

$$\text{Wärmecapacität} \times \text{Atomgewicht} = 0,1875$$

ergiebt alsdann, dass die Zahl Berzelius' 1,9616 mit 4 dividirt werden muss, folglich  $P = 0,4904$  ist.

Hinsichtlich des Arsens giebt Berzelius an, dass die Wärmecapacität desselben nicht mit dem Gesetze von Dulong und Petit übereinstimme. Nur eine Bestimmung von Gadolin lag vor, dieser aber giebt nicht an, ob er das metallische Arsen oder dessen Oxyd bestimmt hat. Avogadro nimmt aus diesem Grunde eine Bestimmung des metallischen Arsens vor und findet als Wärmecapacität 0,081. (Gadolin hatte 0,084.) Demzufolge wird das Atomgewicht des Arsens  $4,704 \text{ halbirt} = 2,352$ .

Als Wärmecapacität des Jods wird 0,089 gefunden, und das Atomgewicht desselben bleibt also wie das des Phosphors  $\frac{1}{4}$  der Berzelius'schen Zahl;  $\frac{1}{4}$  von 7,6878  $= 1,9219$ . Weil die Dampfdichte des Chlors, Broms und Jods in allen drei Fällen als Atomgewicht das Doppelte der Berzelius'schen Zahl fordern, setzt man voraus, dass die Moleküle dieser Stoffe derselben Ordnung angehören und demnach werden die Werthe für Chlor und Brom durch Division mit 4 reducirt.

Die scharfe Sonderung zwischen Atomen verschiedener Ordnungen, zwischen eigentlichen Atomen und Molekülen, die Avogadro früher behauptet hatte, um die Atom- und Volumentheorie mit einander in Uebereinstimmung zu bringen, suchte er nun auch hier als ein Mittel zu benutzen, wodurch die „thermische Theorie“ mit den beiden anderen in Einklang zu bringen sei. Man kann nicht umhin, das unbedingte Vertrauen, das er der letzteren Theorie schenkte, zu tadeln. Um zur Erkenntniss der Natur einer Sache zu kommen, darf man niemals sich verleiten lassen, eine ganz einzelne Seite derselben zu verfolgen. Das bezügliche Gesetz war nur für eine verhältnissmässig kleine Zahl der Grundstoffe als gültig erwiesen; Dulong und Petit hatten zumal in ihrer ersten Tabelle nachgewiesen, wie verschieden die Einflüsse der Temperatur auf die Wärmecapacität sich zeigen. Daraus hätte Avogadro lernen können, dass die thermischen Atome ebenso wenig wie die aus der Dampfdichte abgeleiteten Molekulargewichte absolut constant und von gleicher Ordnung sind.



Aehnliche Bedeutung, die Berzelius hinsichtlich der chemischen Bestimmung der Atomgewichte hatte, gewann Regnault für die thermische Bestimmung derselben. Ohne vorausgefasste theoretische Anschauungen, die durchgeführt werden sollten, war es ihm einleuchtend, dass eine hinreichende Menge auf genaue Versuche gestützte Wärmecapacitätsbestimmungen nöthig sei. Die von Dulong und Petit verworfene Mischungsmethode nahm er wiederum auf, änderte dieselbe mit der ihm eigenen Genialität und brachte sodann seine zahlreichen und classischen Versuche zur Ausführung. Zum Vergleiche werden hier einige der Zahlen, die am meisten von den früheren Bestimmungen abweichen, angeführt:

|              | Dulong<br>und<br>Petit | Avogadro | Regnault | Atomgewicht<br>nach<br>Berzelius<br>O = 100 | Product<br>nach<br>Regnault |
|--------------|------------------------|----------|----------|---------------------------------------------|-----------------------------|
| Kobalt . . . | 0,1498                 | —        | 0,10696  | 368,99                                      | 39,6                        |
| Schwefel . . | 0,1880                 | —        | 0,20259  | 201,1                                       | 40,74                       |
| Tellur . . . | 0,0912                 | —        | 0,05155  | 806,4                                       | 41,55                       |
| Jod . . . .  | —                      | 0,089    | 0,05412  | 768,78                                      | 42,61                       |
| Phosphor. .  | —                      | 0,385    | 0,1887   | 196,16                                      | 37,01                       |

Man sieht, dass diese Correction der Wärmecapacität ganz die von Berzelius 1827 angegebenen Zahlen bestätigt. Die Variation der Atomwärme zwischen 37 und 42,6 ist indess bedeutend grösser, als dass man sie allein Observationsfehlern und Unvollkommenheiten der Versuche zuschreiben darf. Regnault betrachtet doch diese Differenz als relativ klein hinsichtlich der Verschiedenheit zwischen den entsprechenden Atomgewichten, welche zwischen 200 und 1400 liegen; deshalb ist er geneigt, das Gesetz von Dulong und Petit als der Wahrheit sich nähernd zu betrachten. Dass dies nur eine Annäherung bleiben konnte ist ganz natürlich, wenn wir in Betracht ziehen, in welchem hohem Grade die Wärmecapacität mit der Temperatur und anderen physikalischen Eigenschaften der Stoffe wechselt. Auch darauf muss man Gewicht legen, in welchem Maasse die Umstände ungleichartig und willkürlich sind, unter welchen wir die verschiedenen Stoffe mit einander vergleichen. Um einen solchen Vergleich anzustellen, wird es ja nothwendig sein, als Ausgangspunkt für die Bestimmung der Wärmecapacität nicht nur eine mehr oder weniger beliebig gewählte gemeinschaftliche Temperatur für alle Fälle, sondern vielmehr für jeden Stoff eine verschiedene Temperatur, welche zur Natur des Körpers in einem bestimmten Verhältnisse steht, zu wählen. Ferner



ist es nöthig, um eine für den Vergleich brauchbare Bestimmung der Wärmecapacität zu erhalten, von der beim Versuche unmittelbar gefundenen Wärmemenge die zu den Disgregationsveränderungen mitgegangene Menge zu subtrahiren<sup>1)</sup>. Diejenigen Stoffe, welche, bevor der eigentliche Schmelzpunkt erreicht ist, erweichen, enthalten nämlich in diesem weichen Zustande bereits einen Theil der Schmelzwärme; diese wird aber beim Versuche frei und vereinigt sich mit der Wärme, welche ausschliesslich zur Temperaturerhöhung mitgeht und allein für die Bestimmung der Wärmecapacität Bedeutung hat. Gleicher Weise wird die wahre Capacität auch durch die zur Ausdehnung des Körpers nöthige Wärme vergrössert.

Regnault betrachtet indessen das Gesetz als brauchbar, selbst in der approximativen Form, in der es unmittelbar hervortritt. Sich darauf stützend, verändert er alsdann mehrere der gebräuchlichen Atomgewichte.

Die Formel des Wismuthoxyds, die Berzelius kurz vorher, nach der Entdeckung des Superoxydes, zu  $\text{BiO}$  verändert hatte, setzt er wieder zu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , in Uebereinstimmung mit der thermischen Bestimmung. Er findet für diese Correction eine wichtige Stütze in den Analogien zwischen Wismuth und Antimon, namentlich in den Chlor- und Schwefelverbindungen derselben. Auch gab er der thermischen Bestimmung des Silberatoms, sich auf den Isomorphismus zwischen Silbersulfid und Kupfersulfür berufend, den Vorrang. Berzelius hatte nämlich die Analogie zwischen den Chloriden des Silbers und Bleies, sowie den Isomorphismus zwischen den Sulfaten des Silbers und Natriums hervorgehoben, und das letztgenannte wurde als ganz sicher nach der Formel  $\text{NaOSO}_3$  zusammengesetzt betrachtet. Nachdem aber erst das thermische Atom des Silbers als das am meisten richtige allgemein anerkannt war, wurde gerade der besprochene Isomorphismus zwischen Natrium und Silber, sowie das Fehlen des Isomorphismus zwischen den Alkalisalzen und den Salzen der Oxyde nach der Formel  $\text{RO}$ , der Anlass zum Zweifel hinsichtlich der Richtigkeit der bisher für die Alkalimetalle angenommenen Atomgewichte. Hierzu kam noch einerseits die Uebereinstimmung der Molekülwärme zwischen den Alkali- und Silbersalzen, andererseits zwischen den Quecksilberoxydul- und Kupferoxydulsalzen.

Schon Dulong und Petit hatten 1819 in ihrer Abhandlung<sup>2)</sup> hervorgehoben: „qu'il existe toujours un rapport très simple entre la capacité des atomes composés et celles des atomes élémentaires“, diese Andeutung aber wurde von ihnen nicht weiter entwickelt. Später nahm Neumann die Untersuchung der Wärmecapacität zusammengesetzter Stoffe wieder auf und stellte im Jahre 1831 sein bekanntes

---

<sup>1)</sup> Clausius, Ges. Abhandl. zur mechan. Wärmetheorie I, 248. —

<sup>2)</sup> l. c. p. 407.



Gesetz auf<sup>1)</sup>), „dass für chemische Verbindungen analoger Zusammensetzung das Product der Wärmecapacität und das Molekulargewicht des Stoffes constant sind“.

Aus den zahlreichen Wärmecapacitätsbestimmungen Regnault's, auch für die zusammengesetzten Stoffe, geht nun die vollständige Analogie zwischen den Salzen der Alkalimetalle und den übrigen monovalenten Metallen hervor.

|                                                             | Wärme-<br>capacität | Molekül | Product |
|-------------------------------------------------------------|---------------------|---------|---------|
| Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .                   | 0,21401             | 733,5   | 156,97  |
| Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .                   | 0,28331             | 524,9   | 148,09  |
| K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .                    | 0,17295             | 932,5   | 161,19  |
| Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .                   | 0,05205             | 2974,2  | 154,80  |
| Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .                   | 0,13827             | 1234,0  | 156,83  |
| Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .                   | 0,09109             | 1794,2  | 163,42  |
| Na <sub>2</sub> J <sub>2</sub> . . . . .                    | 0,08684             | 1869,2  | 169,38  |
| K <sub>2</sub> J <sub>2</sub> . . . . .                     | 0,08191             | 2068,2  | 162,30  |
| Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub> . . . . .                    | 0,03949             | 4109,3  | 162,34  |
| Cu <sub>2</sub> J <sub>2</sub> . . . . .                    | 0,06159             | 2929,9  | 180,45  |
| Ag <sub>2</sub> J <sub>2</sub> . . . . .                    | 0,06869             | 2369,7  | 162,81  |
| Na <sub>2</sub> O . N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . . | 0,27821             | 1067,9  | 297,13  |
| K <sub>2</sub> O . N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .  | 0,23875             | 1266,9  | 302,49  |
| Ag <sub>2</sub> O . N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . . | 0,14352             | 2128,6  | 305,55  |

Wenn auch die Gesetzmässigkeit Neumann's, eben wie die von Dulong und Petit, nur als eine Annäherung zu betrachten ist, findet man jedoch in der vorstehenden Tabelle die Andeutung einer Verwandtschaft zwischen den betreffenden Stoffen, die wohl in der Zusammensetzung nach analogen Formeln zu suchen ist. Um indess jeden Zweifel zu beseitigen, machte Regnault directe Bestimmungen der Wärmecapacität der freien Alkalimetalle (Kalium, Natrium und Lithium). Er suchte dem Einfluss der „Erweichungswärme“, welche wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Metalle leicht ziemlich gross werden konnte, durch Abkühlung der Metalle mittelst fester Kohlensäure oder durch eine Mischung von Chlorcalcium und Eis zu entgehen und maass in einem Aethercalorimeter die hervorgebrachte Temperaturverminderung.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. XXIII, 1.



Verleitet durch die Wärmecapacität des Urans (0,0619) gab Regnault dem Oxyde die Formel  $U_4O$ ; diese erschien ihm jedoch so abnorm, dass er andere Chemiker aufforderte, eine neue Untersuchung des Urans vorzunehmen, worauf Peligot fand, dass der bisher als Uran betrachtete Stoff ein Oxydul darstellte.

Grössere Schwierigkeiten boten jedoch die Wärmecapacitäten des Kohlenstoffes, des Bors und des Siliciums dar. Eine Zeit lang meinte Regnault<sup>1)</sup>, von einer Bestimmung mit reiner ausgewaschener und ausgeglühter Holzkohle (0,24111) geleitet, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffes, 76,44, verdoppelt werden müsste, folglich 152,88; die Formel für die Kohlensäure würde dann etwa  $CO_4$  werden. Die bisher normalen Carbonate würden nun basische, während umgekehrt die früher sauren Salze jetzt als normale zu betrachten wären. Zugleich aber sah er einen bedeutenden Vortheil darin, dass das bisher unerklärbare Phänomen, dass die Zahl der Kohlenstoffatome in allen bestehenden Formeln für organische Stoffe eine gerade Zahl ausmachte, bei der Annahme des  $C = 152,88$  wegfiel. Fernere Untersuchungen<sup>2)</sup> mit einer grösseren Reihe Kohlenstoffproben verschiedenen Ursprunges ergaben so grosse Unterschiede zwischen den verschiedenen Modificationen, dass selbige nicht von zufälligen Beobachtungs- und Versuchsfehlern herühren konnten. Möglicherweise hatte der Kohlenstoff in den verschiedenen Verbindungen desselben eine Wärmecapacität, die von derjenigen der freien Modificationen verschieden war, aber dem richtigen Atomgewichte entsprach. Spätere Versuche von Kopp<sup>3)</sup>, und von Wüllner und Bettendorff<sup>4)</sup>, welche letztere scheinbar (siehe unten) vorzüglich mit denen Regnault's stimmten, brachten die Frage der Entscheidung nicht näher.

Eine ähnliche Unsicherheit wie beim Kohlenstoff zeigte sich beim Bor. Dies hat in seinen verschiedenen Modificationen eine sehr verschiedene Wärmecapacität. Selbst hinsichtlich der einzelnen Modificationen divergiren die Bestimmungen sehr stark. Namentlich ist dies für das amorphe Bor der Fall, die Mittelzahl dreier Versuche darf kaum als ein Annäherungswerth betrachtet werden, und dies wegen der praktischen Schwierigkeiten der Versuche. Bei der Erwärmung des Bors würde nämlich dasselbe sich theilweise oxydiren und wenn auch die gebildete Borsäure mitgerechnet wird, so würde doch die Wärmeströmung beim Sieden in Wasser ein störender Factor, den man damals nicht zu eliminiren wusste, sein. Eine starke Abkühlung des Stoffes liess sich auch nicht anwenden, alsdann absorbirte das Bor eine Menge Luft, die beim Einsenken im Calorimeter mit grosser Heftigkeit wieder abgegeben wurde.

---

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. 1840, LXXIII. — <sup>2)</sup> Ebend. [3], I, 1841. — <sup>3)</sup> Liebig's Ann. Suppl. III. — <sup>4)</sup> Pogg. Ann. CXXXIII.



Kopp suchte diese Schwierigkeiten zu überwinden, indem er die Stoffe nicht direct ins Wasser senkte. In einem Glase, mit einer Flüssigkeit gefüllt, welche die Stoffe nicht auflöst, wurden diese erwärmt und er maass alsdann die Temperaturzunahme beim Niedersenken ins Wasser. Seine Bestimmungen zeigten in dieser Weise grössere Uebereinstimmungen als diejenigen Regnault's. Für das amorphe Bor fand er die Wärmecapacität 0,254, für das krystallisirte 0,230. Nimmt man 0,25 als den mit den besten Versuchen Regnault's am meisten übereinstimmenden Werth an, würde man für  $B = 135,98$  (s. Borsäure  $\text{BO}_3$ )  $a \times c = 33,99$  bekommen, welcher noch ausser der Grenze, hinsichtlich der Gültigkeit des Gesetzes Dulong und Petit's, steht.

Bezüglich des Atomgewichtes des Siliciums schwankte man namentlich zwischen drei Zahlen, je nachdem man die Kieselsäureformel als  $\text{SiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{SiO}$  betrachtete. Diese Frage suchte Regnault durch die Bestimmung der Wärmecapacität, theils für das krystallisirte, theils für das geschmolzene Silicium zu erledigen. Beide gaben mit der Mittelzahl 0,176 nicht gut übereinstimmende Resultate. Indessen giebt diese Zahl mit keinem der aus den oben angeführten Formeln, nach den Versuchen von Pelouze, abgeleiteten Atomgewichte ( $\text{Si} = 266,5$ , 177,8 oder 88,9) ein Product, das mit dem Dulong-Petit'schen Gesetze in Uebereinstimmung steht. Es musste also entweder der Kieselsäure eine ganz andere Formel zukommen, oder das Silicium nicht als Grundstoff betrachtet werden, oder aber es bildete eine Ausnahme von der Regel. Regnault wagte jedoch nicht festzustellen, welche von diesen drei Alternativen am wahrscheinlichsten sei. Sollte die Formel für die Kieselsäure eine Aenderung erleiden, so musste dieselbe als  $\text{Si}_2\text{O}_5$  festgestellt werden, dann würde dieselbe analog der Phosphorsäure und  $\text{Si} = 222,3$  sein. Er führt noch mehrere scheinbare Analogien zwischen diesen beiden Säuren an. In der Weise bildet z. B. die Kieselsäure, sowie die Phosphorsäure, drei Reihen von Salzen (Mono-, Bi- und Trisilicate) und mit Alkohol sowie mit Methylalkohol bilden sich drei Aetherarten. Wöhler hatte einen selbstentzündbaren Siliciumwasserstoff dargestellt, welcher die grösste Aehnlichkeit mit Phosphorwasserstoff hatte. Es würde aber sehr schwierig werden, bei Annahme der Formel  $\text{Si}_2\text{O}_5$  die numerischen Resultate der meisten Analysen von Siliciumverbindungen zu deuten. Er sieht es deswegen als am wahrscheinlichsten an, dass das Silicium, wie dies der Fall hinsichtlich der anderen abweichenden Stoffe im freien Zustande ist, eine andere Wärmecapacität zeigt, als es in seinen Verbindungen besitzt.

Erst von Weber<sup>1)</sup> wurde die Ursache aller dieser Anomalien

---

<sup>1)</sup> Ber. 1872, S. 303.



nachgewiesen. Zuvörderst bewies er, dass die Uebereinstimmung zwischen den Bestimmungen der Wärmecapacität des Kohlenstoffes von Regnault und denen Wüllner's und Bettendorff's nur scheinbar war. Falls man nämlich bei den Versuchen der letztgenannten Forscher die nöthige Correction hinsichtlich der Wärmecapacität des Wassers zwischen  $0^{\circ}$  und  $70^{\circ}$  von 1,000 zu 1,004 einführt, werden ihre Zahlen um 2 Proc. verkleinert und damit schwindet die Uebereinstimmung. Ferner zeigte er, dass die Wärmecapacität des Kohlenstoffes in höherm Grade, als für alle anderen Stoffe, von der Temperatur abhängig ist, indem dieselbe für Diamant um das Dreifache, nach der Formel  $c_t = 0,0947 + 0,000994t - 0,00000036t^2$ , wächst. Aehnliches scheint auch bei den anderen Modificationen stattzufinden. Nimmt man nun an, dass die angeführte Formel bis zu  $500^{\circ}$  gültig ist, so erhält man  $c_{500} = 0,52$ , welche Zahl mit  $C = 75$  das Product 39 giebt, also dem Gesetze Genüge leistet.

Später theilt er ausführlichere Untersuchungen mit <sup>1)</sup> und daraus geht hervor, dass die oben angeführte Formel wohl nicht für alle Temperaturen allgemein gültig ist, jedoch bei ca.  $600^{\circ}$  erhält man  $c_{600} = 0,44$  und verbleibt alsdann bei zunehmenden Temperaturen ungefähr constant. Auch bei Temperaturen über die Glühhitze zeigt dieselbe sich für alle Modificationen des Kohlenstoffes gleichartig. Nimmt man also die normale Wärmecapacität für Kohlenstoff als 0,46 an, so erhält man das Product ( $C = 75$ ) 34,50.

Aehnliche Variationen der Wärmecapacität und Temperatur zeigte Weber auch hinsichtlich des Bors und Siliciums. Bei einer Temperatur von  $600^{\circ}$  bleibt die Wärmecapacität des Bors  $= 0,50$ , die des Siliciums schon bei  $200^{\circ} = 0,205$ . Die entsprechenden Producte sind, wenn  $B = 68,00$  und  $Si = 177,8$  beziehungsweise  $0,50 \times 68,00 = 34$  und  $0,205 \times 177,8 = 36,4$ .

Setzt man nun 34 und 40 als äusserste Grenzen für zulässige Variationen der Atomwärme, so ist es klar, dass die drei wesentlichsten Einwände bezüglich des Gesetzes von Dulong und Petit beseitigt sind, nämlich die hinsichtlich des C, B und Si. Von der Zeit an betrachtet man die Allgemeingültigkeit des Gesetzes für bewährt und bedient sich desselben mit grossem Vertrauen bei der Feststellung von Atomgewichten in zweifelhaften Fällen (z. B. für Beryllium).

Die Untersuchungen von Weber zeigen indess die Berechtigung der S. 24 bis 25 besprochenen Einwände gegen die allgemeine Anwendbarkeit des Gesetzes. Nur für ganz einzelne Stoffe, wie Kohlenstoff, Bor und Silicium, kennen wir eine Temperatur, bei welcher die Wärmecapacität constant wird; und dies ist ja eine nothwendige Bedingung für den Vergleich. In den allermeisten Fällen, und eben da, wo wir die

<sup>1)</sup> Jahresber. für Chemie 1874, S. 64.



schönste Uebereinstimmung mit dem Gesetze finden, ist die Wärmecapacität bei einer ganz willkürlichen Temperatur bestimmt. Wählen wir eine andere, an und für sich ebenso berechnete Temperatur, so schwindet die Uebereinstimmung. Nach Regnault hat z. B. Palladium die normale Wärmecapacität von 0,0593, nach Violle<sup>1)</sup> ist dieselbe bei  $0^{\circ} = 0,0582$ , bei  $500^{\circ} = 0,0682$ , bei  $1300^{\circ} = 0,0842$ ; dieselbe wächst folglich wie die Temperatur steigt, scheint aber ohne Grenzen zu sein; falls indess eine solche besteht, würde die entsprechende Atomwärme eine überaus abnorme werden, wenn wir das Atomgewicht nicht danach veränderten.

Es ist ja möglich, dass solche, sowohl grössere als kleinere Abweichungen nur scheinbar sind, und dass das Dulong-Petit'sche Gesetz wirklich in voller mathematischer Genauigkeit besteht; indem es nur nicht in ungemischter Gestalt hervorzutreten vermag, weil es mit anderen Gesetzen collidirt. In der Natur finden wir sehr oft, dass ein Phänomen mehreren Gesetzen gleichzeitig untergeben ist. Diese können, jedes für sich, ganz einfach erscheinen, die gegenseitige Perturbation aber bewirkt complicirte Resultate. Wie Weber suchte, diese störenden Einwirkungen hinsichtlich einiger Stoffe zurückzudrängen, so wird es auch bezüglich anderer nöthig sein. Erst dann ist es möglich, darüber zu entscheiden, ob die von Dulong und Petit aufgestellte Regel, deren Gültigkeit bis jetzt anscheinend auf Zufälligkeiten beruht, ein Naturgesetz ist oder nicht.

Hinsichtlich der Gesetzmässigkeit der Atomwärmen für Gasarten sind wir ohne Kenntniss. Die Versuche von Regnault<sup>2)</sup> zeigen zwar für einige der luftförmigen Grundstoffe (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff) ungefähr dieselbe Wärmecapacität (0,24) bei constantem Volumen, für Chlor ist sie jedoch bedeutend höher (0,2964) und in keinem Falle nähert die Atomwärme sich derjenigen für die festen Grundstoffe. Um die Wärmecapacität der Gasarten im erstarrten Zustande zu erhalten, berechnet man, nach den Regeln Neumann's und Regnault's, diese aus den festen Verbindungen derselben. Je nachdem man nun von verschiedenen Verbindungen ausgeht, erhält man auch sehr verschiedene Resultate. Kopp<sup>3)</sup> betrachtet die Wärmecapacität des Sauerstoffes in fester Form als 0,25, doch zeigt es sich, dass, wenn dieselbe je aus  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  berechnet wird, man dafür folgende stark abweichende Werthe erhält: 0,175; 0,3; 0,3; 0,181; 0,234; 0,308, und keine derselben ist mit Dulong's und Petit's Angaben übereinstimmend. Hinsichtlich des Wasserstoffes sind die Verhältnisse überaus abnorm; Kopp leitet dagegen für Stickstoff aus den Nitraten, für Chlor aus den Chloriden Werthe ab, die eine normale Atomwärme

<sup>1)</sup> Compt. rend. LXXXVII, 981. — <sup>2)</sup> Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik III, 440. — <sup>3)</sup> Liebig's Ann. Suppl. III, 328.



geben. Nachdem es gelungen ist, alle diese Gasarten im erstarrten Zustande darzustellen, wird man sicherlich eine Beleuchtung dieser Frage durch directe Versuche erwarten können.

## II. Die Dampfdichte.

Der Umstand, dass das Verhältniss des specifischen Gewichtes des Sauerstoffs zu demjenigen des Wasserstoffs in einfacher Relation zu den gefundenen Atomgewichten der genannten Stoffe steht, wurde, wie schon früher erwähnt, von Dalton als eine Bestätigung seiner Bestimmungen betrachtet. Weil er aber nicht principiell einen Zusammenhang zwischen dem Volumen der Gasarten mit der darin enthaltenen Atomzahl annimmt, so konnte die genannte Uebereinstimmung von seinem Standpunkte aus wohl nur als ganz zufällig betrachtet werden. Er verlässt sich deshalb auch nicht darauf, dass das Gewicht des Stickstoffatoms, aus der Dichte des Stickstoffs abgeleitet, sich zu dem Sauerstoffatome wie 6 : 7 verhält<sup>1)</sup>. Bei den Stoffen, die mit einander verschiedene gasförmige Verbindungen bilden, benutzt er die Dichte derselben, um ihre Formel zu bestimmen, indem er davon ausgeht, dass eine zweifache Verbindung zweier Stoffe nothwendig eine geringere Dichte besitzen muss als die dreifache. Dalton ist hier offenbar wieder inconsequent; während er stets hervorhebt, dass verschiedene Atome und Moleküle auch verschiedene Grösse haben, setzt der soeben genannte Satz voraus, dass das zweifache sowohl als das dreifache Molekül gleich grosse Volumina einnehmen.

Die Arbeiten von Gay-Lussac und Avogadro veranlassten eigentlich erst, dass die Dampfdichte bei der Bestimmung der Atomgewichte eine begründete Bedeutung erreichte. Das Atomgewicht eines Grundstoffes ist demnach einem Volumengewichte desselben in gasförmigem Zustande gleich, und solcherweise deutet Berzelius auch seine im Jahre 1815 mitgetheilten Atomgewichte (s. S. 16 bis 17). Kannte man folglich ein Element im luftförmigen Zustande, so wurde das Atomgewicht desselben einfach als die Dichte im Verhältnisse zur Dichte des als Einheit gewählten Stoffes bestimmt.

Indem Dumas 1826 durch die Einführung seiner Methode der Dampfdichtebestimmungen von Körpern, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig sind, der Anwendung des Avogadro'schen Gesetzes bedeutende Erweiterung gegeben hatte, schienen die hierdurch gewonnenen neuen Resultate geradezu gegen die Gültigkeit desselben zu sprechen.

---

<sup>1)</sup> Dalton, New system II, 316—317.



Berzelius<sup>1)</sup> kam mittelst der Versuche von Dumas zur Folgerung, dass hinsichtlich der einfachen und namentlich der condensablen Gasarten die Atomgewichte sich nicht nothwendigerweise wie die Dichten verhalten. Dumas fand nämlich, dass die meisten der aus der Dampfdichte abgeleiteten Zahlen, welche mit denen der allgemein angenommenen Atomgewichte wohl übereinstimmten (Berzelius 1826), doch in einzelnen Fällen eine Correction erleiden mussten. So fand er für das Quecksilber eine Dampfdichte von 6,976, wonach das Atomgewicht desselben von 1625 zur Hälfte verändert werden musste; das Atomgewicht des Phosphors musste verdoppelt werden und die Oxyde desselben blieben alsdann wiederum  $\text{PO}_3$  und  $\text{PO}_5$ . Endlich gab die Dampfdichte des Schwefels einen Werth, der dreimal grösser war als das aus den chemischen Versuchen bestimmte Atomgewicht desselben<sup>2)</sup>. Letzteres erscheint selbst Dumas als unwahrscheinlich und er betrachtet es zunächst als eine nicht erklärte Ausnahme vom Avogadro'schen Gesetze. Dasselbe hält er doch als für „le seul procédé au moyen duquel nous puissions arriver à leur (s. die Verbindungen) composition réelle“<sup>3)</sup>, — indem er doch hinsichtlich ihrer numerischen Genauigkeit die gewöhnlichen chemischen Methoden als die zuverlässigsten betrachtet.

Die zahlreichen Untersuchungen der Dissociationsphänomene, deren Nachweis und Theorie wir namentlich Deville zu verdanken haben, beleuchteten auch diejenigen Abnormitäten, die sich im Verhältnisse zwischen den chemischen Atomgewichten und der Dampfdichte gezeigt hatten. Es erwies sich in mehrerer Hinsicht als erwünscht, das Verhalten der Stoffe bei höheren Temperaturen zu untersuchen und in der Weise auch womöglich die Dampfdichte, welche, wie wir dies bei der Wärmecapazität gefunden, eine Function der Temperatur sein möchte.

Die Bestimmungen, welche Deville und Troost<sup>4)</sup> bei stetig steigenden Temperaturen bis zum Kochpunkte des Zinkes vornahmen, zeigten, dass die Dampfdichte des Schwefels bei wachsender Temperatur stark abnahm, dass dieselbe bei 860° dem chemischen Atomgewichte entsprach und endlich bei noch höheren Temperaturen constant verblieb. Eine ähnliche Abnahme, die jedoch nicht bis zu Ende verfolgt werden konnte, zeigte sich auch hinsichtlich des Selens und ist in der neuesten Zeit bei den Halogenen nachgewiesen. V. und C. Meyer<sup>5)</sup> haben mit Hülfe der von ihnen erfundenen Methode, welche Bestimmungen bei weit höheren Temperaturen wie früher ermöglichten, nachgewiesen, dass die Dampfdichte sowohl für Chlor als für Jod bei 1564° bis zu zwei Drittheilen der normalen sinkt, woraus sich möglicherweise

---

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresber. XIII, 63. — <sup>2)</sup> Ann. chim. et phys. XXXIII, 40, 50. — <sup>3)</sup> l. c. XXXIII, 339. — <sup>4)</sup> Ebend. 1860 [3], LVIII. — <sup>5)</sup> Ber. 1879, S. 1431.



auf eine Reduction ihrer Atomgewichte zu respective:  $\frac{\text{Cl}}{3}$  und  $\frac{\text{J}}{3}$  schliessen liesse. Indessen wurde hinsichtlich des Chlors dargethan <sup>1)</sup>, dass ein bedeutender Unterschied zwischen dem freien Stoffe, welcher selbst bei den höchsten Temperaturen eine normale Dampfdichte giebt und dem in statu nascendi, durch Decomposition des Platinchlorürs erhaltenen, besteht. Im letzten Falle aber ergaben neue Untersuchungen <sup>2)</sup> auch, dass die Dampfdichte innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen nicht mehr als bis zu 2,0 abnahm, also bis zum Mittelwerthe der  $\text{Cl}_2$  (2,45) und  $\frac{2}{3} \text{Cl}_2$  (1,68) entsprechenden Zahlen.

Smith und Lowe <sup>3)</sup> zufolge, soll nach Erhitzen bis  $1030^\circ$  die Wirkung des Chlors auf Jodkalium nur 74,4 Proc. der Wirkung bei  $7,5^\circ$  ausmachen. Diese Wirkungen sind den für die genannten Temperaturen gefundenen Dampfdichten umgekehrt proportional. Ist dies nun wirklich der Fall, so müssen wir die bekannte Anomalie der Dampfdichte des Chlors vielleicht nicht so sehr durch eine Dissociation als durch eine Vergrösserung des Atomgewichtes (Aequivalent) erklären. Den Versuch wiederholen und zugleich untersuchen, ob das Chlor wirklich mit einem grösseren Atomgewicht als gewöhnlich auf Jodkalium einwirkt, wäre wohl der Mühe werth.

Fr. Meier und Crafts <sup>4)</sup> sind in Betreff des Jods geneigt, eine noch weiter gehende Abnahme der Dampfdichte, nämlich bis zu circa 4,4 dem  $\frac{1}{2} \text{J}_2$  entsprechend, anzunehmen. Troost <sup>5)</sup> bestätigt wohl die Meyer'schen Versuche, ist aber der Meinung, dass der Joddampf wegen seiner mit der Temperatur wechselnden Ausdehnungscoefficienten, einer gewöhnlichen Berechnung nicht unterworfen werden kann. Auch für Brom haben sowohl V. Meyer und Zublin <sup>6)</sup>, als Crafts <sup>7)</sup> eine Verminderung der Dampfdichte, die sich der dem  $\frac{2}{3} \text{Br}_2$  zugelegten nähert, nachgewiesen und dies sowohl für das freie Brom, als auch für das aus dem Platinbromid in statu nascendi erhaltene.

Obgleich diese neueren Versuche mehrere Verhältnisse darbieten, die bis jetzt noch nicht hinreichend beurtheilt werden können, so scheinen dieselben doch darauf hinzudeuten, dass, falls die Dampfdichten der Grundstoffe für die Bestimmung der Atomgewichte Bedeutung erhalten sollen, so darf man sich hier, ebenso wenig wie bei den Wärmecapacitäten, mit der Untersuchung bei einer einzelnen willkürlich gewählten Temperatur genügen lassen. Man muss die Veränderungen der Dampfdichte bei verschiedenen Temperaturen untersuchen, und dann erst, wenn sie zwischen zwei hinreichend von einander fern liegenden Temperaturen, constant bleibt, kann man sie als normal ansehen. Aller-

<sup>1)</sup> Ber. 1880, S. 399. — <sup>2)</sup> Ebend. S. 1722. — <sup>3)</sup> Chem. news 1882, VL, 84. — <sup>4)</sup> Ber. 1880, S. 851. — <sup>5)</sup> Compt. rend. XCI, 54. — <sup>6)</sup> Ber. 1880, S. 405. — <sup>7)</sup> Compt. rend. XC, 183.



dings ist vorauszusetzen, dass der betreffende Körper aus anderen Gründen nicht eine Ausnahme von der Regel bildet, wie dies hinsichtlich einiger Metalle (Quecksilber, Cadmium) der Fall zu sein scheint. Die Dampfdichte giebt hier nämlich, selbst bei der allerniedrigsten Temperatur, kleinere Atomgewichte als solche, die den allgemeinen chemischen Anschauungen und der Wärmecapazität entsprechen. In anderen Fällen (Phosphor, Arsen) giebt die Dampfdichte zu hohe Atomgewichte. Möglich ist es indess, dass wiederholte Versuche mit den verbesserten Apparaten der Jetztzeit im Stande sind, diese Anomalien zu entfernen, in ähnlicher Weise, wie der Schwefel aus der Reihe der Ausnahmen entfernt wurde.

Die Avogadro'sche Hypothese wird indess durch diese Verhältnisse in keiner Weise geschwächt, vielmehr dient uns diese als Mittel zur Erklärung der Anomalien. Vergewärtigen wir uns, dass Avogadro nur aussprach: dass in gleich grossen Volumina der Gasarten die Zahl der „molécules integrantes“ gleich gross seien. Es waren folglich die Gewichtsverhältnisse der Moleküle, die bei der Dampfdichte angegeben werden konnten. Nehmen wir Aehnliches hinsichtlich der Atome „molécules élémentaires“ an, so ist es nothwendig, eine neue Hypothese, dass die Moleküle der Grundstoffe gleich viele Atome enthalten, aufzustellen. Hierüber wissen wir a priori durchaus nichts. Die Dampfdichte zeigt uns dagegen, dass das Molekül eines und desselben Körpers bei verschiedenen Temperaturen gar verschieden gebaut sein kann. Die Betrachtung jedoch, die Moleküle eines Stoffes, gleichgültig ob dasselbe einfach oder zusammengesetzt ist, als durch das Gewicht zweier Volumina des gasförmigen Stoffes bestimmt anzusehen, ist keineswegs unvereinbar mit der Hypothese Avogadro's. Wir können also mit Sicherheit mit Hülfe des Grundstoffes selbst nicht weiter, als zur Feststellung des Molekulargewichtes gelangen. Das Atomgewicht muss demnach ein Submultiplum desselben sein, und selbst diese Regel kann nur bei den verhältnismässig wenigen flüchtigen Grundstoffen angewendet werden.

In der Bestimmung der Dampfdichte der flüchtigen Verbindungen des Grundstoffes besitzen wir ein weit ausgedehnteres Hülfsmittel. Hat man in solcher Weise für eine gasförmige Verbindung durch verschiedene Reactionen die Formel  $A.B_n$  mit der Dichte  $a$  wahrscheinlich gemacht, und kennt man zugleich die Dichte  $b$  des Stoffes  $B$ , so ist:

$$\begin{aligned} D(AB_n) &= a \\ n D(B) &= nb \end{aligned}$$

Die Differenz ...  $a - nb$  giebt also das Gewicht von  $A$  an, welches in  $a$  Gewichtstheilen der Verbindung enthalten ist, woraus das Atomgewicht  $A$  sich leicht berechnen lässt.

Berzelius hat auf diese Weise den Werth für  $C$  aus  $D(CO_2)$ , den für  $S$  aus  $D(SH_2)$  berechnet. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass bei



der gleichen Berechnung vorausgesetzt wird, dass die Verbindungen  $AB_n$  und  $nB$  genau ein gleiches Volumen einnehmen. Dies ist übrigens wegen der Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze und dem oft sehr verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der Gase nur selten der Fall, und fordert deshalb die Einführung einer Correction. Mitunter suchen wir eine Temperatur, bei welcher die Dampfdichte als normal (d. h. constant für grössere Temperaturintervalle) zu betrachten ist, erhalten hierdurch das Molekulargewicht des Körpers, und berechnen dann aus der bekannten procentischen Zusammensetzung der Verbindung die Menge des Grundstoffes, welche in der mittelst des Molekulargewichtes angegebenen Gewichtsmenge enthalten ist. Hierdurch erhält man alsdann eben das Atomgewicht, oder ein höheres Multiplum desselben, was von der Gerhardt'schen Definition abhängt, indem wir die relativ kleinste Gewichtsmenge, welche in eine chemische Verbindung eintritt, Atomgewicht nennen.

Deville und Troost haben so aus der Dampfdichte des Aluminiumchlorids, -bromids und -jodids die Folgerung gemacht, dass das Atomgewicht des Aluminiums  $= 55$  sei, in Uebereinstimmung mit den Formeln  $AlR_3$  der genannten Verbindungen. Hier schien alsdann eine Anomalie zu bestehen, indem sowohl die Wärmecapazität als der Isomorphismus der Thonerde und des Eisenoxydes auf den Werth  $Al = 27,5$  hinzudeuten schien; man kannte indess keine Verbindung, welche weniger als 55 Thle. Aluminium im Moleküle enthielt. Odling und Buckton<sup>1)</sup> untersuchten darauf das Aethylat und Methylat des Aluminiums, und fanden bei  $220^\circ$  die Dampfdichte derselben, den Formeln  $AlAe_3$  und  $AlMe_3$  entsprechend, mit 27,5 Thln. Aluminium im Moleküle, während die Dampfdichte bei  $130^\circ$  sich fast doppelt so gross,  $Al = 55$  entsprechend, erwies. Indessen betrachteten sie, wie es sich auch für Schwefel und Selen erwiesen hat, die höchste Temperatur als das normale Verhältniss gebend, folglich  $Al = 27,5$ .

Während die stattfindende Dissociation in diesem Falle die Anomalien entfernte, kann diese sich anderenfalls derart gestalten, dass eben Anomalien dadurch hervorgebracht werden. Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes muss man aus dem Grunde stets seine Aufmerksamkeit darauf gerichtet haben, ob ein solcher Fall vorliegt. Cahours<sup>2)</sup> fand z. B. die Dampfdichte des Phosphorchlorids als 3,65; in Folge dessen müsste das Atomgewicht des Phosphors halbirt werden. Wanklyn und Robinson<sup>3)</sup> ermittelten jedoch, dass eine Dissociation nach der Gleichung  $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$  stattfand, und die Dampfdichte folglich nur ein halbes Molekül des Pentachlorids repräsentirte.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [4] 1865, p. 318. — <sup>2)</sup> Ann. chim. et phys. [3], XX. —

<sup>3)</sup> Compt. rend. LVI, 547.



Gleichviel ob nun solche Anomalien der Dampfdichte, welche häufig vorkommen, von einer eigentlichen Dissociation in dem Sinne Deville's herrühren, oder durch eine Spaltung unter Einwirkung fremder Kräfte hervorgebracht werden, unmittelbar lassen sich die Molekulargewichte nicht bestimmen. Selbst wenn man die Verhältnisse bei niederen Temperaturen und vermindertem Drucke untersucht, erhält man mehr normale, aber doch nur annähernde Resultate<sup>1)</sup>, indem die Dissociation wahrscheinlich schon bei der Verdampfung beginnt.

Durchschnittlich sind wir also im Stande, die Ursachen der bei der Bestimmung einer normalen Dampfdichte eingreifenden Störungen leichter zu ermitteln, als es hinsichtlich der Wärmecapacität der Fall war. Aber aus demselben Grunde vermögen wir auch leichter die Wirkung dieser Störungen zu berechnen. Eine umsichtsvolle Anwendung der Dampfdichte der flüchtigen Verbindungen der Grundstoffe ist deshalb eins der sichersten Mittel, um den annähernden Werth der Atomgewichte derselben bestimmen zu können. Die Methode gewinnt stets eine ausgedehntere Anwendung, theils durch die Benutzung höherer Temperaturen, theils durch die Entdeckung neuer flüchtiger Verbindungen sonst fester oder weniger flüchtiger Grundstoffe.

### III. Isomorphismus.

Berzelius erwähnte schon im Jahre 1818<sup>2)</sup>, dass die Art und Weise der Lagerung der Atome zu einander möglicherweise die Ursache der Krystallformen der Körper sein könnte. Er suchte daher aus der Krystallform der Körper Auskunft über die Zahl der Atome in den Verbindungen zu erhalten, erzielte jedoch kein befriedigendes Resultat.

E. Mitscherlich<sup>3)</sup> ermittelte indess schon im folgenden Jahre bei der Untersuchung einer grossen Reihe verschiedener Sulfate, dass, wenn diese zwischen den Sauerstoffmengen der Base und des Krystallwassers ein gleiches Verhältniss besitzen (also gleich viele Wassermoleküle enthalten), so zeigen die Krystalle derselben nicht nur gleiche ursprüngliche Formen, sondern auch alle abgeleitete Formen sind dieselben. Dieselbe Uebereinstimmung zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung konnte er, nach erneuten Untersuchungen unter der Leitung Berzelius'<sup>4)</sup>, hinsichtlich der arsen-sauren und phosphorsauren Salze, welche sonst eine isolirte Stellung unter den Salzen einnehmen, bestätigen. Er stellte alsdann als eine allgemein gültige Regel auf: dass die gleiche Anzahl Atome, ohne

---

1) Wurtz, Bull. soc. chim. Avril 2, 1869 — Mai 2, 1870. — 2) Versuch zur Theorie der chem. Proport. S. 33. — 3) Ann. chim. et phys. XIV, 172. —

4) Kgl. Vetensk. Acad. Handl. 1821, p. 4.



Rücksicht ihrer Natur, bei ihrer Vereinigung in analoger Weise stets eine gleiche Krystallform hervorbringe.

Diese Regel wurde alsbald ein ausgedehntes und beliebtes Hilfsmittel zur Feststellung zweifelhafter Atomgewichte, und Berzelius giebt demselben immer den Vorzug. Von der Rolle, welche der Isomorphismus (S. 25) bei der Festsetzung der Atomgewichte für das Silber und die Alkalimetalle spielt, ist schon früher die Rede gewesen. Ebenso war der Isomorphismus zwischen den Verbindungen der Thonerde und des Eisenoxyds eine Hauptursache der Bestimmung des Werthes des Aluminiums mit der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für die Thonerde.

Indess zeigten sich auch bald zahlreiche und grosse Schwierigkeiten behufs der allgemeinen Anwendung dieser Gesetzmässigkeit. Allerdings waren einige der gegen dieselbe erhobenen Einwände nicht gehörig begründet, so z. B. wenn schon Frankenheim<sup>1)</sup> dem Isomorphismus jede Bedeutung abspricht, weil er bei Vergleichung verschiedener isomorpher Verbindungen verschiedene Atomgewichte desselben Stoffes erhalten konnte. Als Beispiel führt er in dieser Hinsicht an, dass der Isomorphismus zwischen Kupfer und Silber in den Sulfüren ein Verhältniss ihrer Atomgewichte als 1:1,708 giebt, während dasselbe Verhältniss 1,3416 wird, wenn man es aus den Kupferoxydsalzen berechnet. Da jedoch der Isomorphismus im letzten Falle niemals unmittelbar zu finden ist, so stützt er sich darauf, dass das Silber mit Natrium, dies wieder in mehreren Verbindungen mit Calcium isomorph ist, — und dasselbe ist auch hinsichtlich des Kupferoxydes der Fall. Dieser Isomorphismus aber zwischen Natrium und Calcium (wahrscheinlich ist derjenige in den Verbindungen  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  gemeint) ist eben eins der Verhältnisse, welches lange Zeit der Stein des Anstosses bei diesem Gesetze war. Jedenfalls ist der erwähnte Isomorphismus von so abnormer Art, dass es nicht als zulässig erscheinen kann, daraus Folgerungen, wie die genannten, zu bilden. Dagegen fand man mehrere Fälle von analoger Zusammensetzung ohne identische Form, während umgekehrt Verbindungen gleicher Krystallformen von ungleicher Construction bekannt wurden, und dies schien dahin zu deuten, dass die Mitscherlich'sche Gesetzmässigkeit jedenfalls in einer etwas modificirten Form auszudrücken sei.

Unter der ersten Gruppe von Abweichungen wurde angeführt<sup>2)</sup>; dass, obwohl die in allen Beziehungen ähnlich zusammengesetzten kohlensauren Salze des Kalkes und der Magnesia beide in Rhomboëderform krystallisiren, diese Formen doch nicht als identisch betrachtet werden können. Die Winkel ihrer Kanten zeigen nämlich einen Unterschied von  $2^\circ$ , und diese Verschiedenheit war weit grösser

---

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. 1842, XXVI, 263. — <sup>2)</sup> Berzelius' Jahresber. XVIII, 797.



als in irgend einem der Fälle, auf die Mitscherlich das Gesetz gebaut hatte. In dieser Beziehung erläuterte er, dass das Achsenverhältniss je nach den verschiedenen Temperaturen etwas variabel erschien, und dass diese Variationen wohl hinsichtlich der isomorphen Stoffe von ähnlicher Art waren, jedoch nicht in ähnlichen Graden beständen. Der vollständige Isomorphismus konnte folglich nur bei einer bestimmten Temperatur bestehen und das Gesetz musste deshalb als gültig zu betrachten sein, wenn auch die Uebereinstimmung zwischen den Krystallformen nur approximativ erschien.

Auch in anderer Beziehung musste man den Begriff des Isomorphismus erweitern. Mitscherlich selbst hatte den Isomorphismus des Kaliumsulfates mit „le sulfate d'ammoniaque, qui contient deux proportions d'eau“ nachgewiesen. Diese Verbindungen aber, mit den damals gültigen Formeln  $\text{KO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$  und  $2\text{NOH}_6 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (indem der Stickstoff als sauerstoffhaltig betrachtet wurde), liessen sich keineswegs als eine analoge Constitution besitzend oder gar eine gleiche Anzahl Atome enthaltend betrachten. Letzteres lässt sich nicht einmal mit Hülfe der jetzt gebräuchlichen Formeln  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , wenn schon die Analogie bedeutend stärker hervortritt, erzielen. Ebenso zeigte sich der Isomorphismus des essigsäuren und des buttersäuren Kupferoxydes<sup>1)</sup>. Es schien also, dass ein einziges Atom in einer Verbindung ohne Störung der Krystallform durch eine ganze Gruppe von Atomen ersetzt werden könne, ein Verhalten, welches von Scherer<sup>2)</sup> als „polymerer Isomorphismus“ bezeichnet wurde. Hierher gehören die isomorphen Erscheinungen, die sich bei Marignac's<sup>3)</sup> Untersuchungen der Kieselwolframsäuren zeigten, wonach die sauren Salze mit der freien Säure Analogien der Krystallform ohne Aehnlichkeit der Constitution erwiesen; hinsichtlich der letzteren würde eine analoge Zusammensetzung des Kalks und Baryts mit Wasser, also entweder  $\text{Ca}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_2\text{O}$  oder  $\text{HO}$  gefordert werden.

Marignac ist geneigt, anzunehmen, dass, um Isomorphie hervorzubringen, es hinreichend ist, wenn zwei Verbindungen ähnliche gemeinschaftliche Bestandtheile in überwiegender Menge enthalten, selbst wenn die übrigen Bestandtheile in ihrem Auftreten keine Analogie zeigen.

Diese bedeutenden Erweiterungen hinderten jedoch in beträchtlicher Weise die Anwendung des Isomorphismus bei Bestimmungen der Atomgewichte. Kopp<sup>4)</sup> hatte zwar eine beschränkende Bedingung für die Anwendung der Mitscherlich'schen Gesetzmässigkeit aufgestellt, indem er ausser Uebereinstimmung der Krystallform auch hinsichtlich der

---

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. XLVI, 118. — <sup>2)</sup> Liebig, Poggendorff und Wöhler, Handwörterbuch der Chemie. — <sup>3)</sup> Liebig's Ann. 1864, CXXII, 25. — <sup>4)</sup> Ebend. XXXVI, 1.



Molekularvolumina Uebereinstimmung verlangte. Da aber die ungleichartigen Bestandtheile einander in den isomorphen Verbindungen ersetzen sollen, müssen auch die betreffenden Grundstoffe dasselbe Atomvolumen haben. Kopp zeigt indess selbst, dass auf diese Weise Isomorphismus zwischen analog zusammengesetzten Verbindungen bestehen kann, ohne dass dies nothwendigerweise hinsichtlich der bildenden Elemente der Fall zu sein braucht. Zinnsäure und Titansäure sind so vollständig isomorph, während das Atomvolumen des Zinns ungefähr doppelt so gross ist als das des Titans. Auch diese Einschränkung des Begriffes des Isomorphismus ist nicht befriedigend.

Wir wollen nur noch ein Beispiel anführen, wo selbst der vollständige Isomorphismus, wie wir ihn zwischen den arsen- und phosphorsauren Salzen fanden, nämlich zwischen dem Baryumpermanganat und dem wasserfreien Natriumsulfat, keine analoge Formel zulässt. Wegen des ebenfalls nachgewiesenen Isomorphismus zwischen den Perchloraten und Permanganaten der Alkalien <sup>1)</sup>, erhalten diese die Formeln  $\text{RClO}_4$  und  $\text{RMnO}_4$ , wonach also das Baryumsalz als  $\text{BaMn}_2\text{O}_8$  zu bezeichnen ist. Damit dies nun dem Natriumsulfate,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , analog werde, müsste die Formel der Schwefelsäure zu  $\text{HSO}_4$  geändert, und ausserdem entweder das Atomgewicht des Baryums verdoppelt, oder das des Natriums halbiert werden. Veränderungen der Art sind jedoch offenbar ganz unzulässig.

Ebenso finden wir in einer Abhandlung von Klein <sup>2)</sup> den Isomorphismus von Baryummetawolframmat,  $4\text{WO}_3 \cdot \text{BaO} + 9\text{H}_2\text{O}$ , mit Baryumwolframoborat,  $9\text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 18\text{H}_2\text{O}$ , angegeben. Der Isomorphismus dieser Verbindung ist über alle Zweifel erhoben, eine Lösung des Wolframoborats wird sogar durch Berührung mit einem Krystalle des Metawolframats zur Krystallisation erregt. — Es lässt sich wohl nicht leugnen, dass solche Fälle von Isomorphismus nicht mehr wie andere (oder auch eben sowohl wie andere) auf zufälligen Uebereinstimmungen der Formen beruhen.

Wir sehen nun, dass, während der Isomorphismus zwar in einzelnen Fällen, namentlich in früherer Zeit, Bedeutung als Leitfaden bei den Atomgewichtsbestimmungen gehabt hat, wir diese Methode keineswegs als unfehlbar ansehen dürfen. Unter den Mitteln, die Atomgewichte zu bestimmen, ist der Isomorphismus wohl gar eins der unzuverlässigsten. Derselbe ist zwar im Stande, eine mögliche Uebereinstimmung in der Zusammensetzung anzudeuten, und wie bei den Aluminium-, Eisen-, Chrom- und Manganverbindungen die Aufmerksamkeit hierauf hinzu- leiten; jedoch erst, wenn das Verhalten auch von anderen Seiten her übereinstimmend beleuchtet ist, kann man darüber entscheiden. Nach Beendigung dieser Abhandlung finde ich eine Arbeit von Brügel

<sup>1)</sup> Mitscherlich, Pogg. Ann. XXV, 300. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. XXXIX, 10.



mann<sup>1)</sup>, dem es gelungen ist, nachzuweisen, dass ganz allgemeine Verbindungen jeder Art, also auch von der ungleichartigsten chemischen Constitution, doch dieselbe Krystallform annehmen können, dergestalt, dass es gelingt, solche Verbindungen nach Maassgabe gleicher Verhältnisse für den Uebergang aus flüssigem oder gasförmigem zu dem festen Zustande in veränderlichen Verhältnissen zusammenkrystallisiren zu lassen. Hiernach wird also dem Isomorphismus jede reelle Bedeutung abzusprechen sein, indem das Auftreten eines Körpers in einheitlicher Krystallform nicht mehr ohne Weiteres als Kriterium für die chemische Individualität desselben zu betrachten ist.

Auch darf man nicht übersehen, dass, wenngleich die Lehre von dem Isomorphismus ursprünglich als eine rein empirische auftrat, sie doch namentlich durch die Uebereinstimmung mit der vorausgefassten Meinung von der Existenz der Atome im Moleküle, Ausbreitung erhielt. Berzelius<sup>2)</sup> sagt: „Nach der atomistischen Vorstellungsart, die wir die Corpusulartheorie nennen wollen, kann keine andere Vereinigung stattfinden, als durch Nebeneinanderlagerung der Atome“. Dies ist doch keineswegs nothwendig. Die Annahme einer vollständigen gegenseitigen Durchdringbarkeit der Stoffe steht durchaus nicht im Streite mit der Lehre von den multiplen Proportionen. Nicht weniger unfasslich ist die Annahme der fortgesetzten Existenz der Atome als solche, nach der Vereinigung zum Molekül, in welchem die Natur der Bestandtheile fast niemals wieder zu erkennen ist. Wir waren bisher genöthigt, diese letzte Hypothese anzunehmen, um die isomeren Verhältnisse deuten zu können. Nachdem aber mehrere Isomeren in Folge der thermochemischen Untersuchungen der Neuzeit, besonders von Julius Thomsen, als ein Ausdruck für die verschiedene Energieentwicklung bei den Verbindungen ähnlicher Stoffe in ähnlichen Verhältnissen sich erweist, wird die erwähnte Hypothese weniger nöthig sein<sup>3)</sup>. Auch die bei den gasförmigen Verbindungen stattfindenden

---

<sup>1)</sup> Ber. XV, 1833. — <sup>2)</sup> Versuch zur Theorie der chemischen Proportionen S. 26.

<sup>3)</sup> Wird die Annahme der Atome innerhalb der Moleküle aufgehoben, so verlieren die gebräuchlichen „Structurformeln“ alle chemische Bedeutung; während diese unter den jetzt gültigen Anschauungen in der That die gegenseitige Lagerung der Atome auszudrücken hätten, wie der Ausdruck „rationelle Formel“ angiebt, würden sie künftig nur als graphische Darstellungen „Reactionsformel“ (Gerhardt) aufzufassen sein. Wie unsere gewöhnlichen chemischen Gleichungen unvollständig sind, indem sie nur die bei der Reaction wirksamen Stoffmengen, nicht aber den ebenso wichtigen Energieumsatz berücksichtigen, so fehlt auch den gewöhnlichen chemischen Formeln der Verbindungen jedwede Angabe bezüglich der Energie, welche bei Bildung der Verbindung freigemacht (resp. gebunden) wird. Die wirkliche rationelle Formel einer Verbindung würde alsdann als z. B. (ApBqCr)W, wo W die bei der Entstehung der Verbindung entwickelte Energie bedeutet, auszudrücken



Volumencontractionen scheinen sich schwierig als eine „Juxtaposition“ der Atome deuten zu lassen. Es wird dann nöthig, weitere Hypothesen über Atomschwingungen und dergleichen aufzustellen, damit man den Abstand zwischen den Atomen als veränderbar sich erklären kann.

Die zahlreichen Schwierigkeiten und Uebereinstimmungen, die sich bei der Anwendung der drei wichtigsten Hilfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte darboten, schwächten eine Zeit lang die Bedeutung der Theorie.

L. Gmelin suchte alsdann, durch die allgemeine Einführung der Wollaston'schen Aequivalentgewichte, eine Reihe von Werthen, die ausschliesslich auf Facta begründet sind, und einen Ausdruck für die stöchiometrischen Verhältnisse, ohne Rücksicht auf Hypothesen, geben, zu erzielen, was mit Hülfe der Atomgewichte nicht zu erreichen war.

Es dauerte jedoch nicht lange, bevor man ähnliche Einwände gegen die Aequivalente erhob, als man früher gegen die Atomgewichte vorgebracht hatte. Namentlich wurde hervorgehoben, dass dieselben für einen Grundstoff verschieden seien, je nachdem sie aus der einen oder der anderen Verbindung abgeleitet wären.

Da indess die Atomgewichte und die atomistischen Formeln eine weit bessere Systematik gestatteten, indem verwandte Stoffe auch hinsichtlich ihrer Verbindungen analoge Formeln erhielten, führte Gerhardt wieder die verlassenen Berzelius'schen Zahlen ein. Seit der Zeit sind diese mehr und mehr allgemein gebräuchlich geworden, doch mit dem Unterschiede, dass als Einheit statt  $O = 100$ , das Atomgewicht des Wasserstoffes  $H = 1$  gewählt ist.

Es giebt, ausser den erwähnten Relationen zwischen Atomgewicht und Wärmecapacität oder Dampfdichte, noch andere Relationen, die mit grösserer oder kleinerer Berechtigung als Controle für die Atomgewichtsbestimmungen dienen können. Wir nennen hier nur das sogenannte „periodische Gesetz“<sup>1)</sup>, den bekannten Zusammenhang zwischen den nach der Grösse geordneten Atomgewichten und den übrigen

---

sein. Selbstverständlich kann der Ausdruck  $ApBqCr$  nach der Analyse und Synthese der Verbindung näher specificirt werden.

Wie Kolbe (vergl. u. A. Journ. pr. Chem. [2] XXVII, 408) bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft einen Unterschied zwischen „Structur“ im modernen Sinne und „Constitution“ im Sinne Berzelius' machen kann, ist mir nicht verständlich. Es scheint mir, dass entweder beide Begriffe die wirkliche gegenseitige Bindung der im Molekül fortexistirenden Moleküle ausdrücken, oder sie sind beide nur schematische Sinnbilder der ausgeführten Synthesen und Zersetzungen der Verbindungen.

<sup>1)</sup> Es soll eine Darstellung dieses Gesetzes hier nicht gegeben werden; wir verweisen in dieser Hinsicht auf das ausführliche Buch von Lothar Meyer: Die modernen Theorien der Chemie, 4. Aufl.



(chemischen und physikalischen) Eigenschaften der Elemente. Diese Gesetzmässigkeit ist sicher nicht zufällig, und kann als Leitfaden bei der Correction der Atomgewichte wohl mit gleichem Rechte benutzt werden, als mehrere der erwähnten, ziemlich zweifelhaften „Gesetze“. Das „periodische Gesetz“ hat sehr richtig die Atomgewichte der früher unbekannten Stoffe Se und Ga vorausgesagt, sowie auch die Werthe der Platinmetalle Pt und Jr. Die einzelnen Unübereinstimmungen die noch vorhanden sind, werden sich wahrscheinlich bald als auf falschen Atomgewichtsbestimmungen ruhend, erweisen. Wir haben so z. B. kein Bedenken, dem mit dem „periodischen Gesetze“ übereinstimmenden Werthe  $\text{Be} = 9,3$  eine wenigstens eben so grosse Bedeutung zuzuschreiben, als dem Werthe  $\text{Be} = 13,9$ , aus der Wärmecapacität berechnet.

---



## Die chemische Bestimmung der Atomgewichte bis zur Jetztzeit.

---

Wir haben früher erwähnt, dass die Nichtübereinstimmung der Atomgewichte Prouts' und Thomson's mit denen, die Berzelius gefunden, den ersten Anfang eines Streites zwischen zwei Schulen bildete. Dieser Streit hat sich, ohne eine endliche Abschliessung zu finden, bis auf die neueste Zeit erhalten. Berzelius hatte schon lange gegen die Neigung der englischen Chemiker, ihre Resultate auf Kosten der Genauigkeit abzurunden, wodurch die erhaltenen Zahlen eine ob- schon imaginäre Gesetzmässigkeit erwiesen, geeifert. Indess unter- nahm Turner<sup>1)</sup>, von englischer Seite, im Jahre 1829 eine kritische Revision der Versuche von Thomson. Er ermittelte, dass bei der Analyse des Chlorbaryums (ein Versuch, der die Grundlage der meisten der Atomgewichte Thomson's bildet), welche durch Doppelzersetzung einer abgewogenen Menge des Salzes mit einer gleichfalls abgewogenen Menge Kaliumsulfats ausgeführt war, stets ein Theil des Alkalisulfats mit niedergerissen wird. Dieser Umstand bewirkt eine Erhöhung des Gewichts des Baryumsulfats bis zu einem Procent. Berzelius hatte dazu eine andere Fehlerquelle nachgewiesen, indem bei der Anwendung der von Thomson angegebenen Gewichtsmengen circa 2,25 Proc. Baryumchlorid, das sich der Zersetzung entzieht, in der Lösung ver- bleibt. Wenn schon dieser Fehler nach einer anderen Richtung statt- findet, als die vorige geht, so ist das Resultat doch durchaus ungenau.

Nachdem Turner solchergestalt die Berzelius'schen Zahlen sowohl hinsichtlich des Baryums als mehrerer anderer Stoffe<sup>2)</sup> be- stätigt hatte, verändert Thomson<sup>3)</sup> nach einer wiederholten Ana- lyse, den Werth für Ba. Er verlässt jedoch nicht diejenige Gesetz-

---

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1829, p. 291. — <sup>2)</sup> Phil. Trans. 1833, p. 423. — <sup>3)</sup> Ber- zelius, Jahresber. XII, 105.



mässigkeit, welche er hinsichtlich aller Atomgewichte, die er nach  $O = 10$  berechnet, voraussetzt, indem diese entweder auf  $—,00$ ,  $—,75$ ,  $—,50$  oder auf  $—,25$  endigen sollen. Kurz darauf fand auch Penny <sup>1)</sup>, dass die Prout'sche Regel unbegründet war. Wenn die Atomgewichte ganze Zahlen bildeten, müssten auch die Differenzen ganze Zahlen darstellen. Um dies zu untersuchen, bestimmte er das Molekulargewicht des Kaliumchlorats als 122,527 ( $O = 8$ ), den Mittelwerth von sechs mit einander gut übereinstimmenden Versuchen. Er zersetzte das Salz mittelst Chlorwasserstoffsäure in einem liegenden Kolben, dessen Hals in einen anderen als Vorlage dienenden Kolben hineinragte. Um den letzten Ueberschuss von Säure auszutreiben, wurde eine abgewogene Portion der Masse in einen verschlossenen Platintiegel gebracht und geglüht. Ferner wurde aus dem Werthe  $KCl = 74,527$ , der entsprechende Werth des Nitrats, theils durch wiederholte Behandlung des Chlorides mit Salpetersäure, in welchem Falle 100 Thle.  $KCl$ , als Durchschnittswerth von fünf Versuchen, 135,634 Thle.  $KNO_3$  gaben, theils durch eine analoge Behandlung des Nitrats mit Chlorwasserstoffsäure, bestimmt. Im letzteren Falle musste er doch, wegen der schwierigen Zersetzung in ähnlicher Weise wie bei der Zerlegung des Chlorates, zu Werke gehen. Das Resultat von sieben Versuchen ergab durchschnittlich 73,728 Proc. Kaliumchlorid.

Nach den beiden letzten Versuchsreihen wurde nun:

$KNO_3 = 101,087$  erhalten,  
da nun zugleich  $KClO_3 = 122,527$  ist,  
erhält man als Differenz  $Cl - N = 21,440$ .

Weil nun eine mit den entsprechenden Natriumsalzen in ganz ähnlicher Weise ausgeführte Versuchsreihe dieselbe Differenz (21,432) erwies, musste man hieraus den Schluss ziehen, dass jedenfalls für einen der Werthe, entweder des  $Cl$  oder  $N$ , die Regel Prout's (ganze Multipla des  $H$  zu bilden) nicht gelten konnte.

Dumas indess ergriff wieder die sinkende Theorie, und es gelang ihm in der That, durch die Synthese der Kohlensäure und des Wassers, die Gültigkeit des Gesetzes, wenigstens hinsichtlich des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs, wahrscheinlich zu machen. Das den älteren Berzelius'schen Bestimmungen bisher geschenkte unbedingte Vertrauen war hierdurch erschüttert worden und es erwies sich nun als nothwendig, nach und nach sämtliche Atomgewichte einer gründlichen Revision zu unterwerfen. Aus der Periode stammen deshalb die zahlreichen und vorzüglichen Untersuchungen von Erdmann, Marchand, Svanberg, Peligot, Pelouze, Marignac und Anderen. Durch andauernde Arbeit mit diesem Gegenstande erreichten sie eine bedeutende Fertigkeit, welche, um die Berzelius'schen Versuche corrigiren zu

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1839, p. 13.



können, nothwendig war. Hinsichtlich der möglichen Fehlerquellen aber gewannen die genannten Forscher auch grosse Erfahrung und hierdurch wurden sowohl Verbesserungen der alten Methoden, als neue Versuchsweisen eingeführt.

Von solchen Verbesserungen, die wegen der geschärften Forderungen hinsichtlich der Genauigkeit dringend nothwendig wurden, wollen wir zuerst die von Turner<sup>1)</sup> eingeführte Correction der Wägungen in der Luft, statt im luftleeren Raume nennen. Clark hatte ihn darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn Verbindungen mit verschiedenem specifischem Gewichte gewogen werden, die ausgetriebene Luftmasse bei beiden Wägungen nicht dieselbe ist. Berzelius benutzte diese Correction niemals, er betrachtete diese als „Mücken abseihen und Kameele verschlucken“, indem es sich zeigt, dass die einzelnen Beobachtungen überhaupt weit mehr von einander abweichen, als die Grösse einer solchen Correction beträgt. Jedoch erhielt bei den grossen Mengen, womit Dumas bei der Ausführung der Synthese des Wassers arbeitete, der durch die Nichtanwendung dieser Correction entstehende Fehler eine wirkliche Bedeutung. Erdmann und Marchand haben dies deutlich nachgewiesen, indem sie den Wägungsfehler bei einer Atomgewichtsbestimmung von 50 g Calciumcarbonat zu 11 mg bestimmten, falls man das Gewicht nicht auf das Vacuum reducirt. Anders verhält es sich, wenn man mit Stoffen zu thun hat, welche die atmosphärische Luft besonders auf ihrer Oberfläche verdichten. Weil eine solche Verdichtung hinsichtlich der verschiedenen Verbindungen, worin man den Körper wägt, verschieden ist, kann eine allgemeine Correction der ausgetriebenen Luftmasse nicht hinreichend sein; in solchem Falle muss die Wägung im Vacuum ausgeführt werden, indem der Körper in Röhren gebracht wird, welche alsdann luftleer gemacht werden. Die vollständige Correction dieses Fehlers, wobei nicht nur der Gewichtsverlust des Körpers allein, sondern auch derjenige der Gewichte berücksichtigt wird, ist bei chemischen Versuchen nur von Stas<sup>2)</sup> angewendet.

Von der Zeit her schreibt sich auch die Titriranalyse als ein genaues Mittel zur Atomgewichtsbestimmung. Pelouze<sup>3)</sup> brachte nämlich im Jahre 1845 in Erinnerung, wie eine von Gay-Lussac eingeführte Methode der Analyse von Silberlegirungen auf nassem Wege zur genauen Analyse der Chloride verwendet werden konnte. In einer mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Flasche wird eine abgewogene Menge von reinem Silber in Salpetersäure aufgelöst, und hierzu eine ungefähr entsprechende Menge des Chlorids gesetzt. Durch

---

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1833, p. 526. — <sup>2)</sup> Marignac's Abhandlungen waren mir nicht im Originale zugänglich; möglicherweise hat auch er die vollständige Correction benutzt. — <sup>3)</sup> Compt. rend. XX, 1049.



Umschütteln wird die Flüssigkeit geklärt, und hierauf bestimmt man durch Titrirung mit einer Silberlösung, die genau 1 g pro Liter enthält, den in der Flüssigkeit verbliebenen Ueberschuss des Chlors. Durch diese Methode, welche als ein grosser Fortschritt über die gewöhnlichen Gewichtsanalysen hinaus angesehen werden muss, kann man eine grössere Genauigkeit durch Messung des Volumens der zugesetzten schwachen Silberlösung, als durch Wägung erreichen. Man entgeht ausserdem allen denjenigen Fehlern, die vom unvollständigen Auswaschen, Filtriren u. dergl. herrühren können. Auf die Aufforderung von Pelouze hin brachte Marignac eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen nach dieser Methode zur Ausführung. Von nun an wurde diese sowohl bei Chloriden als bei Bromiden (Al, Cd, Sb) angewendet, indem die Bestimmung von Brom bisweilen noch weit genauer als die von Chlor sein kann.

Während man solcherweise im Stande ist, die Bestimmung des Halogens mit fast absoluter Genauigkeit zu erzielen, stellen sich andererseits der allgemeinen Anwendbarkeit der Methode Hindernisse entgegen. Eine Atomgewichtsbestimmung fordert, ausser einer genauen analytischen Methode, dass die zu wägende Menge des Stoffes absolut rein und genau von der der Formel entsprechenden Zusammensetzung sein soll. Es giebt nur wenige Verbindungen, welche diesen Forderungen so wenig Genüge leisten, wie die der Halogenverbindungen der Metalle. Entweder enthalten diese einen Ueberschuss von Säure oder erleiden, wenn man diese durch Erhitzen auszutreiben sucht, eine theilweise Zersetzung unter Aufnahme von Sauerstoff oder Entweichen von Chlor. Wie sehr auch die Haloidsalze der Alkalien sich zu Atomgewichtsbestimmungen nach der genannten Methode eignen, muss man hinsichtlich der Benutzung der Haloidsalze der schweren Metalle sehr vorsichtig sein.

Die Sulfate bieten, obgleich in weit geringerem Grade, doch oft ähnliche Misslichkeiten dar. In der Regel lässt sich eine Schwefelsäurebestimmung mit ausserordentlicher Genauigkeit ausführen; bei der Analyse gewisser Salze hat das Baryumsulfat indess eine starke Neigung, dieselben mit niederzureissen und so eine zu grosse Schwefelsäuremenge zu geben. Es ist ausserdem oftmals schwierig, das krystallisirte Sulfat von constantem Wassergehalte zu erhalten (z. B. Ammoniakalaun, von Mallet zur Bestimmung des Al benutzt). Sucht man das wasserfreie Salz durch Erhitzen darzustellen, so wird oftmals eine Menge Säure entweichen, so dass die Auflösung des Salzes in Wasser nicht mehr vollständig klar ist.

Nach Baubigny<sup>1)</sup> sollen die Sulfate aller Metalle das Erhitzen in einem Schwefelbade ohne Zersetzung ertragen, und auch alle einen

---

<sup>1)</sup> Fresenius' Zeitschr. 1884, XXIII, 288 nach Compt. rend. XCVII.



Ueberschuss von freier Schwefelsäure hierbei vollständig abgeben. Für Cu, Zn und Ni bestimmte er neulich das Atomgewicht aus dem beim Glühen entstehenden Gewichtsverlust an Schwefelsäureanhydrid. Es lässt sich aber die letzte Spur von Schwefelsäure nur schwierig austreiben, und das Atomgewicht des Metalles wird daher leicht zu hoch ausfallen.

Dem misslichen Umstand, dass der Stoff, dessen Atomgewicht zu bestimmen ist, nicht in die zu wägende Verbindung eintritt (wodurch die Atomgewichtsbestimmung mit allen Fehlern der Atomgewichte der sämtlichen Bestandtheile dieser Verbindung behaftet wird) lässt sich, wenn vollständig freie Sulfate in wasserfreiem Zustande zur Verfügung stehen, bei Anwendung einer von v. Hauer eingeführten allgemeinen Methode entgehen. Nach dieser ist die Bestimmung von einer Differenzwägung zwischen dem Sulfate und dem daraus reducirten Sulfide abhängig, so dass (ausser dem Sauerstoff) nur das Atomgewicht des Schwefels, das mit grosser Genauigkeit zu bestimmen ist, in die Berechnung eingeht.

Solche Bestimmungen aber, die von der Gewichtsverminderung abhängen, welche eine zusammengesetzte Verbindung bei der Reduction zu einer weniger zusammengesetzten erleidet, oder umgekehrt auf der Gewichtsvergrösserung bei der Umbildung einer einfachen Verbindung (oder eines Elementes) in eine complicirte beruht, fordern der Genauigkeit halber, dass die bestimmte Gewichts-differenz im Verhältnisse zu der Menge des Stoffes hinreichend gross sei. Während die Methode mit Erfolg bei den Oxyden von Blei, Kupfer, Kobalt und Nickel, sowie auch bei der Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäureanhydrid angewendet worden ist, hat sie in anderen Fällen, wo die zu wägende Differenz nur relativ klein war, weniger günstige Resultate gegeben (z. B. Rammelsberg's Bestimmung des Cl aus dem Verhältnisse zwischen dem Oxydul und dem Oxydoxydul).

Schon Dalton hatte die Messung des Volumens einer entwickelten Gasart bei der Bestimmung von Atomgewichten mehrerer Metalle benutzt. Später benutzte man bei mehreren Gelegenheiten (Co, Ni, Mg) das Volumen Wasserstoff, welchen ein gegebenes Gewicht eines Metalls durch Behandlung mit einer Säure entwickelt. Das gesuchte Atomgewicht wird alsdann nur vom Verhältnisse H:O abhängig. Wohl fordert die entsprechende Correction eine genaue Kenntnissnahme mehrerer Constanten der Gasarten, und diese können jede für sich mit Fehlern behaftet sein, jedoch ist dieser Fehler aller Wahrscheinlichkeit nach so geringe, dass derselbe auf das Resultat ohne Einfluss sein wird. Die Methode hat in der neuesten Zeit, bei der Benutzung der Alkalilauge statt Säure zur Bestimmung des Al, in Mallet's Händen eine Vollkommenheit erreicht, die nichts zu wünschen übrig lässt.

Indessen waren bezüglich des Streites über die Prout'sche Hypothese, sowohl für als gegen die Gültigkeit derselben, gewichtige Gründe



hervorgekommen. Im Jahre 1844 machte Marignac darauf aufmerksam, dass, wenn schon das Atomgewicht des Chlors zu sehr von einem Multiplum desjenigen des Wasserstoffs abwicke, als dass diese Abweichung aus Untersuchungsfehlern sich erklären liess, so näherte dieses Atomgewicht sich doch einem ganzen Multiplum einer Einheit, welche nur halb so gross war, als die bisher gewählte. Die Regel Prout's würde sodann an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn man eine solche Modification derselben vornähme. Dumas ergriff mit Enthusiasmus dieses Mittel, ging aber noch einen Schritt weiter, indem er, um die Anwendung des Gesetzes allen damals gebräuchlichen Aequivalentgewichten anzupassen, eine fernere Halbirung des angenommenen gemeinschaftlichen Factors anwendete. Im Jahre 1858 theilte er der französischen Akademie eine grosse Reihe neuer Bestimmungen mit, die grösstentheils, nach der Methode Pelouze's, mittelst Chloriden ausgeführt war. Er sucht hier nachzuweisen, dass 35 Elemente, dessen Aequivalentgewicht er als genau bekannt ansieht, sich in drei Classen ordnen lassen, je nachdem

1. das Aequivalentgewicht ein ganzes Multiplum des Wasserstoffs ist, H nämlich = 1 vorausgesetzt:

|         |         |          |
|---------|---------|----------|
| C = 6   | Na = 23 | Br = 80  |
| O = 8   | Fl = 28 | Wo = 92  |
| N = 14  | P = 31  | Hg = 100 |
| Si = 14 | Mo = 48 | Aq = 108 |
| S = 16  | Cd = 56 | Sb = 122 |
| F = 19  | Sn = 59 | J = 127  |
| Ca = 20 | As = 75 | Bi = 210 |

2. das Aequivalent ein ganzes Multiplum von 0,5 ist:

|           |           |           |            |
|-----------|-----------|-----------|------------|
| Mn = 27,5 | Ni = 29,5 | Te = 64,5 | Os = 99,5  |
| Co = 29,5 | Cl = 35,5 | Ba = 68,5 | Pb = 103,5 |

3. das Aequivalent ein ganzes Multiplum von 0,25 ist:

|            |            |             |
|------------|------------|-------------|
| Al = 13,75 | Zn = 32,75 |             |
| Cu = 31,75 | Se = 39,75 | Gr = 43,75. |

Bei der Umrechnung dieser Zahlen zu Atomgewichten verschwindet indess die letzte Classe, die Werthe werden nämlich bei der Verdoppelung Multipla von 0,5, welches in der Weise der grösste gemeinschaftliche Factor sämtlicher Atomgewichte wird. Sowohl der Umstand, dass fast sämtliche dieser Bestimmungen von Dumas mit Chloriden ausgeführt sind (S. 46), als noch mehr die Rücksichtslosigkeit, womit er die experimentalen Resultate der Theorie nach abrundet (z. B. Bi), schwächt indessen das Vertrauen auf diese Bestimmungen und sie können sich auch nicht bezüglich sorgfältiger Ausführung mit den von Dumas ausgeführten früheren Bestimmungen des C und H messen.



Alsdann nahm J. S. Stas die Sache zur gründlichen Untersuchung auf. Er hatte bei den Bestimmungen, die Dumas hinsichtlich der Kohlensäure vornahm, mitgewirkt und war ursprünglich von den Anschauungen Dumas' über die gegenseitigen Verhältnisse der Atomgewichte stark beeinflusst. „Je le dis hautement“, sagt er selbst<sup>1)</sup>, „lorsque j'ai entrepris mes recherches, j'avais une confiance presque absolue dans l'exactitude du principe de Prout.“ Nach und nach regte sich bei ihm der Zweifel. Im Laufe seiner mannigfaltigen und mühsamen Versuche ergab es sich, dass einige der Atomgewichte, nach einer Methode bestimmt, mit der Theorie in vollständiger Uebereinstimmung waren, jedoch wenn die Methode variirt wurde, eine solche mangelte. Es gelang ihm indess, die angewendeten Methoden derart zu entwickeln, dass die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate einen auffallenden Grad von Genauigkeit erreichten. Dies erregte allgemeine Bewunderung, und um sich gegen eine Missdeutung der Wahrheit zu sichern, die man erwarten kann, wenn man mit kleinen Quantitäten operirt, indem die möglichen kleinen Differenzen der Resultate Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden, wählte er die von Dumas, bei dessen Synthese des Wassers, und von Marignac, bei dessen Bestimmungen des Cl, N und Ag, benutzte Arbeitsweise mit grossen Stoffmengen. Unter den besonderen Vorsichtsmaassregeln, durch deren Einführung es ihm gelang, vielen nicht unbedeutenden Fehlerquellen, die wohl auf frühere Arbeiten Einfluss gehabt haben können, zu entgehen, nennen wir die durchgehende Benutzung von Platingefässen; falls eine Erhitzung in einem Glasballon ausgeführt werden sollte, wählte er dazu einen von bester Qualität und wurde diese in einem Bade aus reiner Magnesia vorgenommen. Versuche hatten nämlich dargethan, dass jede Glasart ohne Ausnahme bei längerem Erhitzen bis zur Rothgluth direct über einer Weingeist- oder Gaslampe langsam aber constant an Gewicht verliert, während sie, ganz mit Magnesia umgeben, eine Erhitzung bis zum beginnenden Schmelzen erduldet, ohne die geringste Gewichtsverminderung zu erleiden. Ferner werden alle Abdampfungen von Flüssigkeiten, durch Erwärmen bis gegen den Siedepunkt, in geschlossenen, mit Vorlage versehenen Retorten vorgenommen, nicht allein, um durch Auffangen und Behandlung des Uebergehenden jeden Verlust an Stoff, welcher von den abziehenden Dämpfen mit fortgerissen werden konnte, sondern auch um den Zutritt von Luft zu hindern. Ohne dieses würde man nämlich stets beim Verdampfen saurer Lösungsmittel, die sonst vollständig flüchtig sein können, einen eisenhaltigen Rest, von dem in der Luft schwebenden Staube herrührend, erhalten.

Hinsichtlich der Darstellung der bei den Versuchen benutzten Stoffe brachte er eine ausserordentliche Sorgfalt in Anwendung. Er

---

<sup>1)</sup> Bull. Belgique 1860, X, 211.

Sebelien, Atomgewichte.



betrachtete einen Stoff nur als rein, wenn derselbe, nach ganz verschiedenen Methoden dargestellt, eine ganz ähnliche Zusammensetzung zeigte. Früher begnügte man sich, das Kriterium der Reinheit in einer constanten Zusammensetzung von verschiedenen Proben, nach gleicher Methode angestellt, zu suchen.

Wir haben schon besprochen, dass Stas der Erste war, welcher die vollständige Correction für den in der Luft entstandenen Gewichtsverlust, nicht bloss des Stoffes, sondern auch der Gewichte, anwendete. Selbst wenn er, was oftmals der Fall war, den Stoff in einem luftleeren Gefässe wog, ist eine Correction des Gewichtes nothwendig. Deshalb findet man in seiner ersten Abhandlung (1860) die im Vacuum reducirten Silbermengen kleiner, in der zweiten Abhandlung (1865), jedoch grösser als die direct gefundenen Mengen, angegeben, während die Gewichtsmengen der anderen angewendeten Stoffe in beiden Abhandlungen durch die Reduction als vermehrt angegeben werden. Die früheren Versuche sind nämlich grösstentheils mit Messinggewichten, die späteren dahingegen mit Platingewichten ausgeführt, da nun das specifische Gewicht des Messings kleiner, das des Platins aber grösser als das des Silbers ist, wird hierdurch die anscheinende Anomalie erklärt.

Theils durch Synthese, theils durch Doppelzersetzung nach der Methode von Pelouze, bestimmte er nun die chemischen Gewichtsverhältnisse. Die Analyse der Verbindungen benutzte er nur, um die Werthe als Functionen des Sauerstoffwerthes zu erhalten, z. B. aus den Chloraten das Verhältniss der Atomgewichte der Chloride und des Sauerstoffs. Als seine feste Ueberzeugung musste er in Folge der Erfahrung, die er bei diesen Versuchen gewann, aussprechen <sup>1)</sup>: „Qu'il n'existe pas de commun diviseur entre les poids des corps simples qui s'unissent pour former toutes les combinaisons définies.“

Die von Stas gefundenen Zahlenwerthe sind, wenn  $O = 16$ :

|              |              |                                       |
|--------------|--------------|---------------------------------------|
| Ag = 107,943 | Na = 23,06   |                                       |
| Cl = 35,46   | N = 14,06    | (durch Bestimmung von $NH_4Cl : Ag$ ) |
| K = 39,13    | N = 14,04    | (durch Synthese vom Silbernitrate)    |
| S = 32,0542  | Pb = 206,906 | (durch Synthese vom Sulfate)          |
|              | Pb = 206,920 | (durch Synthese vom Nitrate)          |

Diese Zahlen (der erstgenannten des N vielleicht ausgenommen), welche keinen Zweifel hinsichtlich ihrer Richtigkeit zuliessen, schienen das Prout'sche Gesetz ganz illusorisch zu machen.

Jeder Zweifel war indess noch nicht beseitigt. Stas hatte zwar seine Präparate auf verschiedenen Wegen dargestellt, die Atomgewichtsbestimmungen selbst wurden aber nur variirt in der Weise, in welcher dieselben Stoffe auf einander reagirten. Marignac <sup>2)</sup> forderte hin-

<sup>1)</sup> l. c. p. 212. — <sup>2)</sup> Archives des sciences physique et naturelles. Nouv. Par. 1860. Es ist mir nicht möglich gewesen, die Originalabhandlung zu



gegen, dass die Atomgewichte, um volle Gültigkeit zu haben, aus der Analyse oder Synthese von absolut verschiedenen Verbindungen abgeleitet werden müssten, und hob in dieser Beziehung das von Stas selbst erwähnte Verhältniss hervor, indem z. B. die Atomgewichte des Bleies, Silbers und Kaliums, aus ihren Kohlenstoffverbindungen abgeleitet, andere seien als wenn dieselben aus ihren Verbindungen mit Schwefel, Chlor oder Stickstoff hergeleitet sind. In den von Stas erhaltenen übereinstimmenden Zahlenwerthen sah er wohl einen Beweis für die Genauigkeit des Versuches, jedoch nicht hinsichtlich der Methode. Hierbei musste Marignac allerdings voraussetzen, dass die chemischen Verbindungen, in einem wenngleich schwachen Ueberschusse, diesen oder jenen der Bestandtheile, welche den Atomgewichten entsprechen, enthalten können, oder mit anderen Worten, dass das Gesetz der constanten Verhältnisse bloss eine Approximation sei. Nun haben wir zwar gesehen, dass dies hinsichtlich mehrerer Stoffe gewissermaassen seine Richtigkeit haben kann, doch nicht derart, dass dieser Ueberschuss normal oder constant ist, wie Marignac es meint, sondern vielmehr von Verunreinigungen und praktischen Schwierigkeiten bei der Darstellung normaler chemischer Verbindungen herrührt. Eine solche Variation der Zusammensetzung hatten jedoch keine der von Stas benutzten Verbindungen gezeigt (wenn die Unregelmässigkeiten in den erhaltenen Werthen für N und Pb, sowie die der organischen Silbersalze nicht berücksichtigt werden).

Es wurde folglich nothwendig, die seit dem Anfange dieses Jahrhunderts ruhende Frage hinsichtlich der absoluten Gültigkeit der Gesetze der constanten und multiplen Proportionen, welche ja die Basis jeder Atomgewichtsbestimmung bilden, wieder aufzunehmen. Es war bisher niemals bewiesen worden, dass zwei Verbindungen, AB und ABC, mit mathematischer Genauigkeit denselben Werth für das Verhältniss A:B geben, und sehen wir auf die Versuche hin, welche die Grundlage des Dalton'schen Gesetzes bilden, so bieten diese nicht eine solche Genauigkeit dar, dass man das Gesetz als absolut gültig betrachten kann. Hierauf beriefen eben Erdmann und Marchand<sup>1)</sup> sich zu Gunsten der Prout'schen Hypothese, indem sie einen genauen mathematischen Versuch als unmöglich erachteten.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen von der Temperatur und dem Drucke ist die Folge der in der Wärme vor sich gehenden Dissociation. Scheerer<sup>2)</sup> hatte so von der Dissociation des Natriumcarbonats auf eine Veränderung des Aequivalentgewichtes des Natriums mit der Temperatur geschlossen. Weil nach vollständigem Zusammenschmelzen von Natriumcarbonat

---

erhalten und habe die von Stas selbst angeführten Citate (Mém. de l'acad. Belg. 1864, XXXV, 3 — 7) benutzt.

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. XXXI, 386. — <sup>2)</sup> Liebig's Ann. 1860, CXVI, 129.



und Kieselsäure bei Gelbglühhitze und nachfolgender Abkühlung eine weitere Entwicklung von Kohlensäure stattfand — während man im Gegentheil eine Absorption erwarten müsste —, schloss man hieraus, dass eine Veränderung des Aequivalentverhältnisses zwischen Kieselsäure und Natrium stattfindet, welche die entsprechende Veränderung zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  weit übertrifft. Das Aequivalentverhältniss wird hier als gleichbedeutend mit dem Affinitätsverhältnisse, als in keinem einfachen und constanten Verhältnisse zum Atomgewichte stehend, betrachtet. Ob diese Variation der Zusammensetzung vielleicht zunächst zu den S. 46 erwähnten gerechnet werden muss, lassen wir dahingestellt.

Die Frage hinsichtlich der Veränderlichkeit des Gewichtsverhältnisses zwischen zwei Grundstoffen in ihren verschiedenen Verbindungen untersuchte Stas, indem er prüfte, wie weit bei der Ueberführung von Verbindungen der Formel ABC in einfachere Verbindungen AB, die geringste Spur von A oder B frei gemacht wird. Da es nun, weder bei früheren Versuchen noch bei der von Stas vorgenommenen Zersetzung des Kaliumchlorats in der Hitze gelungen war, Spuren von freiem Chlor im entwickelten Sauerstoffe zu entgehen, benutzte Stas schweflige Säure als Reductionsmittel. Durch die Reduction des Chlorats, des Bromats und des Jodats des Silbers, jedes für sich auf verschiedenem Wege dargestellt, mit schwefliger Säure, ergab sich in keinem der Versuche, wo das angewendete Salz vollständig rein war und selbst bedeutende Quantitäten angewendet waren, dass in der, über dem gefällten Haloidsilber stehenden, geklärten Flüssigkeit die geringsten Spuren weder von Silber noch von Haloidwasserstoff enthalten waren.

Um den Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Zusammensetzung zu untersuchen, nahm Stas die Bestimmung des Verhältnisses  $\text{Ag}:\text{NH}_4\text{Cl}$  theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils bei  $100^\circ$  vor. Das hierzu benutzte Chlorammonium, verschiedenen Ursprungs, war theils unsublimirt, theils bei gewöhnlichem Drucke im Ammoniakstrome (sowohl bei möglichst niedriger Temperatur wie bei Rothgluth), theils im Vacuum sublimirt worden. Stets erhält er denselben Werth, indem in zwölf Versuchen die äussersten Grenzen für das genannte Verhältniss  $100:49,592$  und  $100:49,602$  waren.

Hierdurch war also bezüglich der untersuchten Fälle (aber auch nur für diese wenigen) bewiesen, dass das gegenseitige Verhältniss zweier Atomgewichte absolut identisch ist, gleichgültig ob es aus der einen oder der andern Verbindung abgeleitet, wenn diese nur vollständig rein war. Indem nun so das Vertrauen auf die benutzten Gesetze wieder restituirt war, nahm Stas seine früheren Atomgewichtsbestimmungen wieder auf, und fügte neue hinzu.

Während die gewöhnlichen Analysen und Synthesen, bei denen das Atomgewicht durch eine Differenzwägung (S. 47) ermittelt wird, keine andere Garantie für die Genauigkeit der Versuche geben als die,



welche man durch wiederholte Ausführung derselben Operation bekommt, und während man hier keinen genauen Maassstab für die begangenen Fehler erhält, wird dies durch die von Stas benutzten „Additionssynthesen“ [synthèses par somme] und „vollständige Synthesen und Analysen“ erreicht; indem er ausser dem Gewichte der Verbindung AB auch das Gewicht der beiden Bestandtheile A und B bestimmte; leider aber lässt sich dies Princip ja nur ausnahmsweise durchführen.

Stas hatte bei seinen letzten Versuchen sein früher über die Hypothese Prout's ausgesprochenes Urtheil durchaus bestätigt gefunden. Es war allerdings möglich, dass alle Quellen constanter Fehler nicht ganz entgangen waren, wenn auch in enge Grenzen gedrängt. Einen solchen constanten Fehler bei den Versuchen Stas' nachzuweisen, gelang Dumas, indem er darthat, dass es für die sichere Gewichtsbestimmung eines Stoffes nothwendig sei, denselben zuvor im Vacuum einer höheren Temperatur auszusetzen. Dies hatte Stas übersehen, dadurch geschah es, dass das von ihm benutzte Silber Sauerstoff (oder vielleicht Silberoxyd) enthielt und dass die davon abgeleiteten Atomgewichte wiederum eine Correction erleiden müssen, welche wir jedoch nicht auszuführen vermögen, weil wir die Grösse des Fehlers nicht genau kennen (s. Ag).

Seit Stas sind die Atomgewichtsbestimmungen wohl fortgesetzt worden, aber nur in einzelnen Fällen (z. B. bei Mallet's Bestimmungen des Al) lassen die Versuche sich mit den Stas'schen hinsichtlich der Vollkommenheit und gegenseitigen Uebereinstimmung vergleichen. Wenn auch dies eine Atomgewicht (Al) jedenfalls anscheinend mit der Prout'schen Hypothese in Uebereinstimmung ist, so spricht im Augenblicke durchaus nichts dafür, dass dies für die anderen auch der Fall sein sollte. Jedenfalls zeigen einzelne der Stas'schen Bestimmungen, die nicht von der Sauerstoffhaltigkeit des Silbers beeinflusst sind, ganz bestimmt, dass nicht alle Atomgewichte sich in der genannten Regel einordnen lassen, z. B. sind die Werthe (mit  $O = 16$ )  $AgCl = 143,39$ ;  $AgJ = 234,78$ ;  $AgBr = 187,87$  in der ersten Decimalstelle unbedingt correct und daher unter keinen Umständen Multipla weder von  $H = 1$ , noch von  $\frac{1}{2}H = 0,5$ ; setzen wir indess  $H = 1,002$ , so bildet der Werth des Sauerstoffs eine Ausnahme von der Regel.

Kurz vor dem Abschlusse dieser Abhandlung in dänischer Sprache veröffentlichte Clarke seine Berechnungen der besten Versuche über Atomgewichtsbestimmungen sämmtlicher Elemente. Er führte seine Berechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate durch und kam dabei zu dem Resultate, dass für keines der Elemente das Atomgewicht absolut unvereinbar mit der Prout'schen Hypothese sei.

Das Atomgewicht des Sauerstoffes ist freilich auch nach Clarke's Berechnung  $O = 15,9633$  (mit  $H = 1$ ). Er erklärt aber die Abweichung vom Werthe  $O = 16$ , dass dies Atomgewicht durch Reduction



des Kupferoxyds mittelst Wasserstoff bestimmt worden und das reducirte Kupfer hierbei möglicherweise etwas Wasserstoff zurückhalten könne. Wir wollen hierzu nur bemerken, dass diese Fehlerquelle nicht auf den Dichtigkeitsbestimmungen des Sauerstoffes und Wasserstoffes, die auch  $O = 15,96$  geben, influiren kann.

Bezüglich der von Clarke bei den Berechnungen angewendeten Methode der kleinsten Quadrate werden wir im nächsten Capitel ansehen, dass diese nicht unbedingt vorzuziehen ist. Im Anfange des vorigen Jahres erschienen Lothar Meyer's und Seubert's Neuberechnungen der Atomgewichte, die sich aber von den Clarke'schen Zahlen oft wesentlich unterscheiden, indem sie nicht nach der genannten Berechnungsmethode erhalten sind; wir können uns indess denselben meistentheils anschliessen.

Kaum zwanzig Jahre sind seit den Untersuchungen von Stas vergangen und wieder wird der alte Zweifel hinsichtlich der Constanz der chemischen Verbindungen durch Schützenberger's Arbeiten angeregt<sup>2)</sup>. Aus dieser Arbeit geht unmittelbar das Resultat hervor, dass das Gesetz der constanten Proportionen keine absolute Gültigkeit besitzt, indem es sich in den meisten Fällen ergibt, dass die Zusammensetzung eines Stoffes und die Bedingungen, unter welchen diese sich bilden, stark variiren. Eine grosse Menge Substanzen verschiedener Art sind untersucht und die Zusammensetzung dieser ist hinsichtlich der Variabilität nach Schützenberger eine keineswegs unbedeutende. Er findet z. B. bei der Synthese des Wassers durch Oxydation von Wasserstoff, je nachdem er die Oxydation mittelst Kupferoxyd bei Rothgluth, bei möglichst niedriger Temperatur, oder mittelst Bleichromat ausführt, das Verhältniss zwischen der Sauerstoff- und Wasserstoffmenge von 7,89 bis 7,98 variirend. Das aus dem Nitrate dargestellte Eisenoxyd giebt das Atomgewicht des Eisens,  $Fe = 54$ , das aus dem Oxalat dargestellte indess  $Fe = 56$ . Die durch Verbrennung von reinem Kohlenstoff bei hoher Temperatur erhaltene Kohlensäure ist merklich sauerstoffreicher, als die mittelst Kohlenoxyd aus organischen Körpern hergestellte.

Die Sache ist von grosser Wichtigkeit, ihre Entscheidung aber auch von der allergrössten Schwierigkeit und hinsichtlich der Kritik derselben ist es nöthig, mit der grössten Vorsicht und vorurtheilsfrei zu Werke zu gehen. Zuvörderst ist die Veröffentlichung der Einzelheiten in den Schützenberger'schen Versuchen abzuwarten, ehe wir zur Discussion der Frage schreiten, ob die beobachteten Variationen nicht von derselben Art sind, wie bei den oben mehrfach erwähnten Fällen, indem die Inconstanz der Zusammensetzung nachweisbar von schwierig zu entfernenden Beimengungen fremder Körper, oder von

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. XXXIX, 258. — <sup>2)</sup> Vergl. auch das S. 33 berührte Verhalten des Chlors im Versuche von Smith und Lowe.



einem der Bestandtheile ein Ueberschuss, oder aber von einer partiellen Zersetzung der Verbindung abhängt.

Es lässt sich a priori hierüber nichts sagen, namentlich wenn man in Betracht zieht, welche ausserordentlich geringe Mengen von solchen Verunreinigungen im Stande ist, auf eine Atomgewichtsbestimmung zu influiren.

Andererseits lässt sich die Frage nicht abweisen: Wo ist die Grenze zwischen Verbindungen, die nicht absolut rein zu erhalten sind, und solchen von nicht constanter gesetzmässiger Zusammensetzung? Wir erinnern hier an die Versuche von Stas, das Atomgewicht aus der Analyse der organischen Silbersalze zu bestimmen, die er jedoch wieder aufgab, weil es ihm unmöglich war, die Salze von absoluter Reinheit zu erhalten. Wenn es aber unmöglich ist, durch wiederholte Reinigungsprocesse eine Verbindung von einem geringen Ueberschusse einer seiner Bestandtheile ganz zu befreien, ist es denn so ganz unberechtigt, diese möglichst gereinigte sogenannte „unreine“ Verbindung als „rein“ und „normal“ zu betrachten? Falls die „ideal reine“ Verbindung nicht darzustellen ist, dann sind wir doch wohl meistens berechtigt, diese als nicht existirend anzusehen. Wenn die idealen Verbindungen nicht darzustellen sind, so folgt daraus, dass die Bestandtheile sich im vorliegenden Falle nicht nach den „idealen“ Verhältnissen verbinden. Die Chemie beschäftigt sich doch nur mit den factisch existirenden Verbindungen, und nicht mit solchen, die wir nach einer bestimmten Regel zu construiren vermögen.

Zeigt sich also in den Versuchen Schützenberger's der gefundene „Ueberschuss“ des einen Bestandtheiles nicht als eine zufällige Beimengung, sondern als eine gesetzmässige constante Erscheinung, die sich nicht ohne wesentliche Veränderungen der Versuchsumstände beseitigen lässt, so können wir ferner das Gesetz von der Constanz der Proportionen nicht als ein absolut gültiges annehmen. Ebenso wird es auch eine Folge der Richtigkeit der Schützenberger'schen Versuche sein, dass das Atomgewicht der Elemente jedenfalls in vielen Fällen eine Function der Temperatur ist, wenngleich nicht in so hohem Grade, als an den früher besprochenen Eigenschaften der Körper. Hiermit fällt alsdann aber auch jede Stütze für die dogmatische Annahme eines untheilbaren Atoms; die Facta werden dann diese Hypothese nicht allein entbehren können, sondern sie werden eben damit im Streite sein.

Boutlerow <sup>1)</sup>, der selbst ähnliche Beobachtungen wie Schützenberger gemacht hat, giebt drei mögliche Erklärungen der von Schützenberger beobachteten Erscheinungen:

1. Die absolute Stoffmenge ist dadurch vergrössert worden, dass die sogenannte Kraft, Energie, sich in Stoff verwandelt hat.

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. XXXIX, 263.



2. Die absolute Stoffmenge ist unverändert, aber das Gewicht derselben ist vergrössert, vermöge einer temporären Zunahme der Intensität, mit welcher die Erde die Substanz anzieht.
3. Das Gewicht der Materie vergrössert sich weder in der einen noch in der anderen Weise, es ist der chemische Werth derselben, der sich verändert. Nimmt man z. B. an, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs temporär von 12 bis zu 11,8 fallen könnte, würde die Sättigungscapacität des Kohlenstoffs sich um  $\frac{1}{60}$  erhöhen und die aus derselben Menge (Gewicht) Kohlenstoff gebildete Kohlensäure würde steigen, und reicher an Sauerstoff werden.

Von diesen drei Hypothesen müssen wir mit Boutlerow die beiden ersten als sehr unwahrscheinlich ansehen<sup>1)</sup>. Die dritte Deutung wird hingegen die am wenigsten dogmatische, die meist zeitgemässe. Wir müssen hier doch den Atombegriff aufgeben, denn was ist ein Atom mehr als eine bestimmte Gewichtsmenge? Es ist uns, abgesehen von der unbewiesenen Annahme der Veränderlichkeit des Gewichtes, nicht gestattet zu sagen, dass dieselbe Gewichtsmenge Kohlenstoff sowohl 12 als 11,8 wiegen kann. Dahingegen ist es allerdings möglich, dass das Verbindungsgewicht oder Aequivalentgewicht variiren kann, indem dies nur ein reiner Ausdruck der Analyse ist.

### Die Berechnung der Versuche.

So lange nur einzelne Bestimmungen vorgenommen wurden, hatte man keine Garantie hinsichtlich des Werthes desselben. Erst nachdem Berzelius die Wiederholung derselben Versuche einführte, konnte davon die Rede sein, zwischen den einzelnen Resultaten jeder Versuchsreihe zu wählen. Die unvermeidlichen Beobachtungsfehler werden immer, ob auch die Versuche noch so genau übereinstimmen, eine Abweichung zwischen den einzelnen Werthen hervorbringen und diese können namentlich bei der Berechnung der secundären Atomgewichte, (als Function anderer Atomgewichte erhalten) eine ziemlich bedeutende Grösse erreichen. Berzelius, der meistens seine Versuche

---

<sup>1)</sup> Bezüglich der zweiten Hypothese ist Boutlerow doch der Anschauung, dass das Gewicht eines Körpers wie jede andere Eigenschaft nur als Ausdruck einer speciellen Form der Energie oder der Bewegung der Materie zu betrachten ist und hält somit nicht die Veränderlichkeit des Gewichtes auf Kosten der Energie als ganz unwahrscheinlich. Wie ist solche Veränderlichkeit aber zu verstehen? Das einzigste Maass für die „Menge“ eines Stoffes ist doch das Gewicht, und wenn dies sich ändert, muss die Menge auch wohl eine andere werden. Jedenfalls ist eine solche Hypothese sehr gewagt, so lange man diese nicht durch Facta zu stützen weiss.



mit verschiedenen Stoffmengen vornahm, wählte anfangs den Werth als den richtigsten, welcher durch Versuche mit der grössten Stoffmenge gewonnen war, ohne die übrigen Versuche, bei welchen die Beobachtungsfehler einen grösseren Einfluss haben mussten, zu berücksichtigen. Später jedoch zog er sämtliche Versuche in Betracht, insofern einige derselben nicht mit besonders grossen Fehlern behaftet waren, welche er alsdann wegliess. Aus den übrigen guten Versuchen wurde dann das Atomgewicht in folgender Weise berechnet:

Es seien die Gleichungen, welche die einzelnen Versuche zur Bestimmung des Atomgewichtes  $x$  gegeben haben:

$$\left. \begin{array}{l} a_1 x = b_1 \\ a_2 x = b_2 \\ a_3 x = b_3 \\ \dots \dots \dots \\ a_n x = b_n \end{array} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

dann giebt jeder einzelne Versuch:

$$\begin{array}{l} x = \frac{b_1}{a_1} \\ x = \frac{b_2}{a_2} \\ x = \frac{b_3}{a_3} \\ \dots \dots \dots \\ x = \frac{b_n}{a_n} \end{array}$$

woraus der Mittelwerth:

$$x = \frac{1}{n} \left[ \frac{b_1}{a_1} + \frac{b_2}{a_2} + \frac{b_3}{a_3} + \dots + \frac{b_n}{a_n} \right] \dots \dots (2)$$

Dies Verfahren benutzte Berzelius, und es ist seitdem allgemein benutzt worden.

Es ist indess einleuchtend, dass bei diesen Berechnungen vorausgesetzt ist, dass der Fehler mit dem beobachteten Gewichte proportional wächst. Dies findet aber in der Regel nicht statt, jedenfalls nicht hinsichtlich aller Fehler. Die reinen Wägungsfehler sind, vorausgesetzt, dass die Wage nicht überangestrengt wird, von den gewogenen Grössen unabhängig, aus welchem Grunde man mitunter die Methode der kleinsten Quadrate angewendet hat.

Die Gleichungen (1) werden dann umgebildet zu:



$$a_1^2 x = a_1 b_1$$

$$a_2^2 x = a_2 b_2$$

$$a_3^2 x = a_3 b_3$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots$$

$$a_n^2 x = a_n b_n$$

woraus man dann erhält:

$$(a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \dots + a_n^2) x = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 + \dots + a_n b_n$$

oder der wahrscheinlichste Werth für  $x$  wird

$$x = \frac{a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 + \dots + a_n b_n}{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \dots + a_n^2}$$

oder mit den von Gauss eingeführten Bezeichnungen:

$$x = \frac{[ab]}{[a^2]} \dots\dots\dots (3)$$

Diese Methode ist von Erdmann und Marchand bei ihrer Bestimmung des H benutzt, von Stas und Mallet bei ihren neuen Bestimmungen, und von Clarke bei seinen Berechnungen der früheren Versuche.

Es ist aber unmöglich, trotz aller Mühe die Fehler allein auf Wägungsfehler zu beschränken. Die unvermeidlichen Fehler von Undichte der Apparate, von Condensation der Feuchtigkeit und Luft etc. herrührend, werden sich stetig geltend machen, und diese Fehler sind nicht immer von der Menge des gewogenen Körpers abhängig. Dem neulich verschiedenen, mit der Anwendung der Wahrscheinlichkeitsberechnung so sehr vertrauten Professor Ludwig Oppermann verdanke ich die Mittheilung, dass in solchem Falle die Methode der kleinsten Quadrate nicht unmittelbar anzuwenden ist. Hier handelt man am richtigsten, wenn man den Fehler als mit der Quadratwurzel der beobachteten Grösse proportional betrachtet, wodurch man aus den Gleichungen (1) erhält:

$$\frac{a_1}{\sqrt{a}} x = \frac{b_1}{\sqrt{a_1}}$$

$$\frac{a_2}{\sqrt{a}} x = \frac{b_2}{\sqrt{a_2}}$$

$$\frac{a_3}{\sqrt{a}} x = \frac{b_3}{\sqrt{a_3}}$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\frac{a_n}{\sqrt{a}} x = \frac{b_n}{\sqrt{a_n}}$$



Diese Gleichungen geben nun, nach der Methode der kleinsten Quadrate behandelt, wiederum die ursprünglichen Gleichungen (1), woraus weiter:

$$[a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n] x = b_1 + b_2 + b_3 + \dots + b_n,$$

das heisst:

$$x = \frac{b_1 + b_2 + b_3 + \dots + b_n}{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n} = \frac{[b]}{[a]} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Diese Berechnungsweise ist von Seubert bei seinen neuen Bestimmungen des Pt, sowie auch von Lothar Meyer bei seiner in Verbindung mit Seubert ausgeführten Berechnung sämtlicher Atomgewichte, benutzt. Sie fordert weit weniger Rechnung als die Methode der kleinsten Quadrate. Auch wir haben dieselbe bei den von uns berechneten Atomgewichten angewendet.

Zum Vergleiche wollen wir diese Berechnungen hinsichtlich einiger Beispiele ausführen.

Betrachten wir z. B. Dumas' Bestimmungen des Al<sup>1)</sup>; er fand, dass  $a$  g Aluminiumchlorid fordern zur Zersetzung  $b$  g Silber  $Al = c$

|    |        |   |   |   |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|--------|
| 1. | 1,8786 | " | " | " | 4,453  | 27,447 |
| 2. | 3,021  | " | " | " | 7,292  | 27,696 |
| 3. | 2,390  | " | " | " | 5,802  | 27,435 |
| 4. | 1,922  | " | " | " | 4,6525 | 27,318 |
| 5. | 1,697  | " | " | " | 4,1015 | 27,522 |
| 6. | 4,3165 | " | " | " | 10,448 | 27,327 |
| 7. | 0,728  | " | " | " | 16,265 | 27,489 |

Die unter  $c$  angeführten Zahlen sind die von Dumas mit  $Ag = 108$ ,  $Cl = 35,5$  berechneten Werthe des Al. Ihr Mittelwerth nach der Formel (2) berechnet giebt:

$$Al = \frac{[c]}{7} = 27,462.$$

Die Formel (4) giebt dagegen, indem

$$x = \frac{Ag_6}{Al_2Cl_6}; [a] = 21,9621; [b] = 53,1040:$$

$$Al_2Cl_6 = \frac{Ag_6}{2,418}$$

oder, indem wir des Vergleiches halber die von Dumas benutzten Constanten einführen:

$$Al = 27,498.$$

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3] LV, 1859.



Denselben Werth erhalten wir in diesem Falle aus der Formel (3), indem  $[a^2] = 88,8838$ ,  $[ab] = 214,9182$ , also

$$x = \frac{\text{Ag}_6}{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = \frac{88,8838}{214,9182} = \frac{1}{2,418}.$$

Ein besonders interessantes Beispiel liefert Dumas' Synthese des Wassers<sup>1)</sup>. Es wurde Wasserstoff mit Kupferoxyd verbrannt:

| <i>a</i> g Sauerstoff verbanden sich mit <i>b</i> g Wasserstoff |        |   |   | H = <i>c</i>        | <i>d</i> |          |
|-----------------------------------------------------------------|--------|---|---|---------------------|----------|----------|
| 1.                                                              | 13,179 | " | " | 1,648               | 6,2525   | 6,2480 S |
| 2.                                                              | 20,362 | " | " | 2,543               | 6,2450   | 6,2400 S |
| 3.                                                              | 20,495 | " | " | 2,558               | 6,2405   | 6,2360 S |
| 4.                                                              | 57,004 | " | " | 7,129 <sup>2)</sup> | 6,2530   | 6,2450 P |
| 5.                                                              | 76,634 | " | " | 9,596               | 6,2810   | 6,2730 S |
| 6.                                                              | 43,571 | " | " | 5,476               | 6,2815   | 6,2750 S |
| 7.                                                              | 34,811 | " | " | 4,367               | 6,2730   | 6,2665 S |
| 8.                                                              | 45,887 | " | " | 5,736               | 6,2500   | 6,2450 P |
| 9.                                                              | 60,031 | " | " | 7,555               | 6,2915   | 6,2755 P |
| 10.                                                             | 51,838 | " | " | 6,482               | 6,2520   | 6,2445 S |
| 11.                                                             | 52,508 | " | " | 6,570               | 6,2560   | 6,2450 P |
| 12.                                                             | 59,789 | " | " | 7,424 <sup>3)</sup> | 6,2665   | 6,2540 P |
| 13.                                                             | 62,090 | " | " | 7,809               | 6,2885   | 6,2740 S |
| 14.                                                             | 51,838 | " | " | 6,522               | 6,2905   | 6,2810 S |
| 15.                                                             | 56,483 | " | " | 7,094               | 6,2790   | 6,2610 S |
| 16.                                                             | 36,789 | " | " | 4,601               | 6,2530   | 6,2455 P |
| 17.                                                             | 34,162 | " | " | 4,296               | 6,2865   | 6,2755 P |
| 18.                                                             | 32,133 | " | " | 4,042               | 6,2875   | 6,2735 P |
| 19.                                                             | 30,827 | " | " | 3,850               | 6,2440   | 6,2400 P |
| $[a] = 840,16$                                                  |        |   |   | $[b] = 105,298.$    |          |          |

Unter *c* sind die für jeden Versuch berechneten Werthe von H angeführt, deren Mittelwerth ist

$$\frac{[c]}{19} = 6,2670.$$

Unter *d* stehen dieselben Werthe, aber wegen der in der Schwefelsäure enthaltenen Luft corrigirt, eine Correction, die übrigens etwas unklar und von zweifelhaftem Werthe ist. Es ist

$$\frac{[d]}{19} = 6,2575.$$

<sup>1)</sup> Ann. chem. et phys. [3] VIII, 1843, p. 189. — <sup>2)</sup> Hier findet sich im Originale ein Druckfehler, indem die Wassermenge zu 64,044 statt zu 64,133 g aufgeführt ist. — <sup>3)</sup> Die im Originale aufgeführte Wassermenge 67,282 wahrscheinlich Druckfehler für 67,213.



Weiter giebt die Formel (3), indem  $[a^2] = 42186,01$ ,  $[ab] = 5286,09$

$$x = \frac{[ab]}{[a^2]} = 0,12531,$$

d. h.  $H = \frac{1}{2} \cdot 100 \cdot x = 6,265$ .

Nach der Formel (4) erhält man  $H = 6,267$ .

Ferner ist mir von Herrn Professor Oppermann eine von ihm erfundene Methode mitgetheilt, welche uns in Stand setzt, eine graphische Darstellung der Versuche mit den ihnen anklebenden Fehlern zu erhalten, selbst schon bei verhältnissmässig wenig Beobachtungen.

Ordnet man die Resultate einer Versuchsreihe (entweder die Atomgewichte selbst oder das procentische Resultat der Analyse) nach der Grösse und setzt man diese Grössen als Abscissen, während die Ordinaten die Nummer der Beobachtung in der Reihe bezeichnen, so dass also die kleinste Beobachtung dem Ordinaten 1, die nächste 2, die folgende 3 u. s. w. entspricht, so wird im idealen Falle die solchergestalt construirte Curve in Fig. 1 dargestellt sein. Die Abscissenachse und eine hiermit parallele Linie sind Asymptoten, und dem wahrscheinlichen Mittelwerthe ( $a$ ) entspricht ein Wendepunkt der Curve.

In den meisten Fällen aber nimmt die Curve eine hiervon abweichende Form an, indem sie sich in mehreren steigenden Abschnitten sondert, welche von einander durch Wende- oder Rebrussementspunkte getrennt sind. Nimmt die Curve eine solche Form an, so deutet dies folglich auf besondere Fehlerquellen hin. Eine solche Fehlerquelle, die das Maximum der Häufigkeit der Beobachtungen auf beide Seiten des Mittelwerthes hinführen kann, findet, wie Gauss<sup>1)</sup> bemerkt, statt, wenn die Schneiden der Stahlprismen der Wage nicht absolut parallel und gerade sind, sowie wenn sie nach jeder Auslösung nicht genau auf demselben Punkte der Unterlage niedergesenkt werden; oder auch wenn die Unterlage nicht absolut plan ist, so dass die Schneide Neigung erhält, in eine von den zu beiden Seiten des berechneten Ruheplatzes belegene Vertiefungen hineinzugleiten.

Dergleichen Fehler finden sich, wie die Curven der von uns untersuchten Versuchsreihen zeigen, sehr häufig, wie dies übrigens in Folge der Natur dieser Fehler von vornherein zu erwarten war.

Es ist ferner eine Eigenthümlichkeit bei den meisten Beobachtungsreihen, dass die grössten Abweichungen nach beiden Seiten etwas häufiger vorkommen, als das Gesetz es fordert, woraus folgt, dass die Curve sich den Asymptoten stärker als gebührlich nähert. Dies ist eine Unregelmässigkeit der Beobachtungsfehler, welche wahrscheinlich in unserer Auffassung der beobachteten Grössen ihren Grund hat. Auch finden wir bei den meisten der dargestellten Curven eine Neigung zum

---

<sup>1)</sup> Briefwechsel zwischen Gauss und Schumacher III, 331.



Schneiden, sowohl der X-Achse wie der zweiten hiermit parallelen Asymptote.

Zwar giebt diese graphische Methode nur über die Genauigkeit der Ausführung jeder einzelnen Versuchsreihe Auskunft, während sie nicht zur Beurtheilung des absoluten Werthes der Versuchsmethode anwendbar ist. Jedoch kann dieselbe in mehreren Fällen, bezüglich der Beurtheilung der Nothwendigkeit wiederholter Reinigungsprocesse der angewendeten Verbindungen, oder hinsichtlich der Einflüsse verschiedener Reinigungsmethoden desselben Stoffes, von Nutzen sein.

Wenden wir uns z. B. zu der oben besprochenen von Dumas ausgeführten Synthese des Wassers. Die direct gefundenen Werthe  $c$  sind in der Fig. 2, die corrigirten Werthe  $d$  in Fig. 3 dargestellt. Beide Curven haben die gewöhnliche Form, nämlich wie eine Zusammenfügung von zwei der idealen Curven in Fig. 1. Noch mehr fällt diese Gestalt in die Augen, wenn wir die besonderen Curven für die mit  $S$  (Fig. 4) und mit  $P$  (Fig. 5) bezeichneten direct berechneten Versuche, also  $c$  construiren. Sie stimmen sowohl unter sich vollständig überein, wie auch in den Hauptzügen mit der gemeinschaftlichen Curve (Fig. 2)<sup>1)</sup>. Hieraus geht aber hervor, dass die concentrirte Schwefelsäure ( $S$ ) und die Phosphorsäure ( $P$ ) in den Versuchen in ganz gleicher Weise wirkten, und es keinen wesentlichen Unterschied gab, ob das eine oder das andere Trocknungsmittel angewendet wurde.

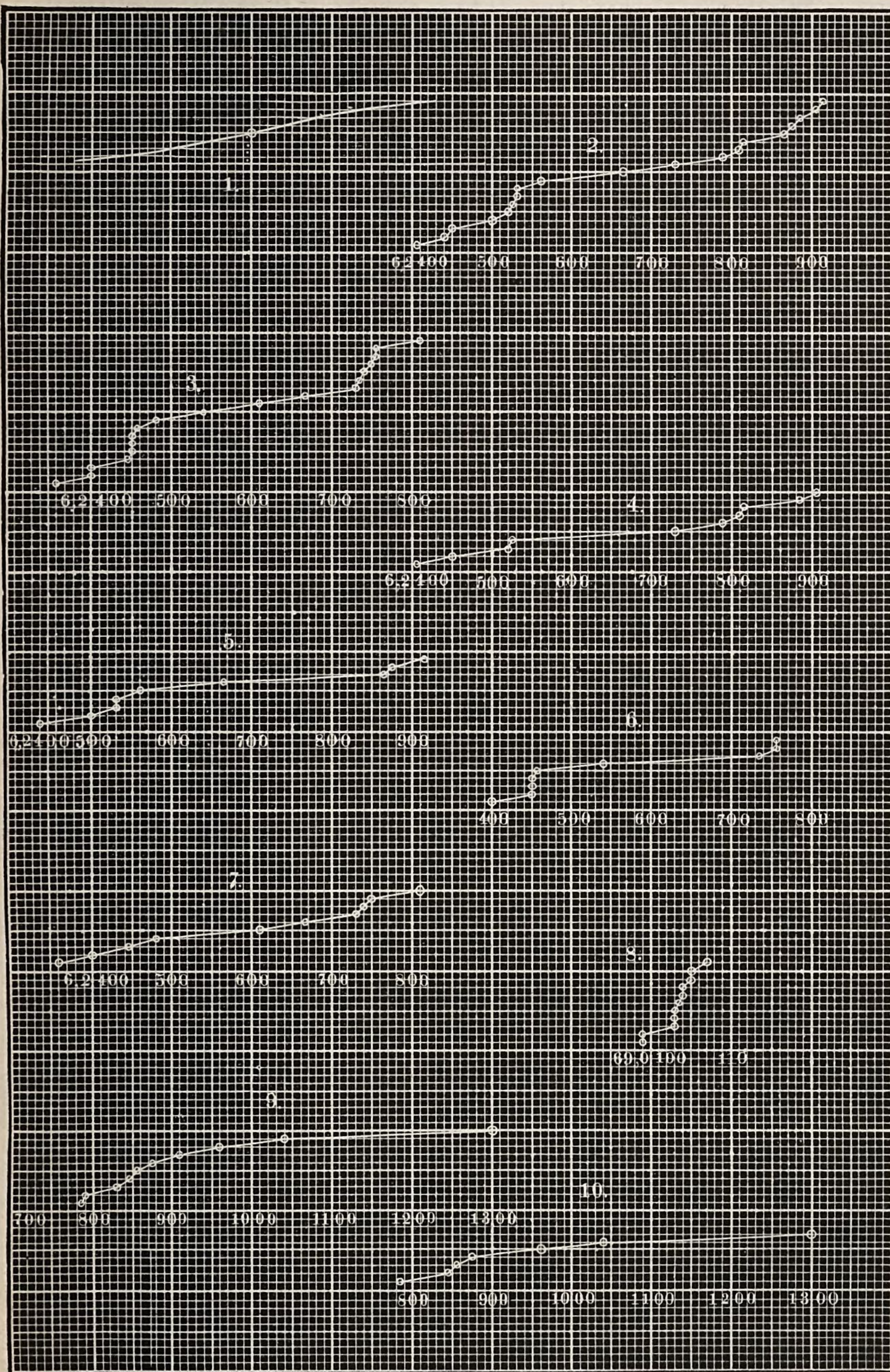
Mitunter nehmen die Curven mehr abnorme Gestalten an, und dies ist bei einigen von Stas' Versuchen der Fall. Die Curve (Fig. 8) illustriert 11 Versuche der Seite 84 besprochenen Versuchsreihe über das Verhältniss  $Ag:KCl$ . Stas verwendete bei seinen Versuchen innerhalb derselben Reihe gewöhnlich Stoffe, die er auf verschiedenem Wege gereinigt hatte, und es ist deshalb wahrscheinlich, dass der nicht constante Sauerstoffgehalt des Silbers die Ursache zur abnormen Form der Fig. 8 gewesen.

Schrötter bestimmte den  $P$  in zehn Versuchen durch Verbrennung des Phosphors zu Phosphorsäureanhydrid. Er benutzte hierzu amorphen Phosphor, welcher in den vier Versuchen noch einmal mit Schwefelkohlenstoff gereinigt war. Dass hierdurch der Phosphor keine Veränderung (fernere Reinigung) erlitt, scheint dadurch angedeutet zu werden, dass die Curve für alle zehn Bestimmungen, unter eins genommen (Fig. 9), fast dieselbe regelmässige Form (Fig. 10) behält, falls wir die vier Versuche mit dem durch Schwefelkohlenstoff gereinigten Phosphor ausscheiden.

---

<sup>1)</sup> In gleicher Weise stellen Fig. 6 und Fig. 7 die unter  $d$  mit  $S$  und  $P$  bezeichneten corrigirten Werthe dar. Beim Vergleich der Curven für „ $d$ “ mit denen für „ $c$ “ finden wir, dass die von Dumas benutzte „Correction“ eine solche ist, die nicht auf jedes einzelne Versuchsergebniss gleich grossen Einfluss hat, also nicht mit der Stoffmenge proportional ist.











wo also das constante Glied  $l$  der Gleichungen gleich Null ist, oder wenn eine der Grössen  $A$  oder  $B$  als constant angenommen wird (z. B. wenn  $A B_n$  ein Oxyd ist), dies Glied für alle Gleichungen gemeinschaftlich ist.

Dahingegen ist die Methode anwendbar, wenn wir mehrere Versuchsreihen haben von der Form:

$$\frac{R}{A + Op} = \frac{a}{b}; \quad \frac{R}{A + Oq} = \frac{c}{d}; \quad \frac{R}{A + Or} = \frac{e}{l} \text{ u. s. w. } \quad (8)$$

dann sind die Gleichungen, indem  $O = 100$

$$\left. \begin{aligned} bR - aA - 100 ap &= v \\ dR - cA - 100 cq &= u \\ fR - eA - 100 er &= w \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

wo  $R$  und  $A$  sich auf die angegebene Weise berechnen lassen. Sofern jede von den Versuchsreihen (8) mehrere Versuche enthält, ist es nothwendig, den wahrscheinlichsten Werth von jedem Verhältnisse (8) mit Hülfe der Formel (4) zu berechnen, bevor die Gleichungen gebildet werden.

Da die Gleichungen (9) als Resultate aus verschiedenen Versuchsreihen hervorgegangen sind, muss das relative „Gewicht“ („Güte“) dieser letzteren mit in Betracht gezogen werden. Das „Gewicht“ wird dann für jede Versuchsreihe im Verhältniss zu einem und demselben einzelnen Versuche, dessen „Gewicht“ = 1 gesetzt wird, nach der Formel:

$$\gamma = \frac{\varphi^2 \cdot n(n-1)^1}{[v^2]}$$

und jede der Gleichungen (9) wird mit der Quadratwurzel des entsprechenden „Gewichts“ multiplicirt. Es wird dann:

$$\begin{aligned} [bR - aA - 100 ap] \sqrt{\gamma_1} &= v_1 \\ [dR - cA - 100 cq] \sqrt{\gamma_2} &= u_1 \\ [fR - eA - 100 er] \sqrt{\gamma_3} &= w_1 \text{ u. s. w.,} \end{aligned}$$

woraus nach (6) Gleichungen zur Bestimmung von  $A$  und  $R$  gebildet werden.

Diese Methode lässt sich bei der Berechnung der Atomgewichte mehrerer Metalle, gleichzeitig mit denen des C und H aus der Analyse ihrer organischen Salze ( $R Cp Hq Or$ ), anwenden; ebenfalls auch zusammen mit S oder P und z. B. Ba oder Mg aus der Analyse der Salze, der Säuren des Schwefels oder des Phosphors, indem diese dann als resp. Baryumsulfat oder Magnesiumpyrophosphat zu bestimmen sind — alles selbstverständlich unter der Voraussetzung, dass die genannten

<sup>1)</sup> Es bedeutet  $\varphi$  den Fehler des als Einheit gewählten Versuches,  $n$  die Zahl der Versuche in der Versuchsreihe, dessen Güte zu bestimmen ist.











## Specielle Bestimmungen einiger der wichtigsten Elemente.

---

Behufs des Vergleiches der zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Forschern ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen ist es erforderlich, dass diese nach einer gemeinschaftlichen Einheit berechnet sind. Es ist demnach durchaus gleichgültig, ob man zu diesem Zwecke  $O = 100$  oder  $H = 1$  wählt. Theils aber der Bequemlichkeit wegen, indem die überwiegende Menge der Bestimmungen von einer Periode herrühren, wo es allgemein gebräuchlich war,  $O = 100$  zu setzen, theils weil fast sämtliche Atomgewichte mehr oder weniger als eine directe Function des Sauerstoffs ausgedrückt sind, und endlich weil es scheint, als bestehe noch ein wenn auch geringfügiger Zweifel hinsichtlich des wahren Werthes des Verhältnisses  $O:H$ , haben wir gewählt nach Berzelius  $O = 100$  zu setzen, wo nichts anderes bemerkt ist.

Wir werden zuvörderst die Bestimmungen der wichtigsten, der „fundamentalen Atomgewichte“, diejenigen, von deren Richtigkeit andere Atomgewichtsbestimmungen abhängen, besprechen.

### Ag. Silber.

Es ist in den früheren Abschnitten erwähnt, wie das Atomgewicht des Silbers in langer Zeit übereinstimmend mit der Formel  $AgO$  bestimmt wurde. Erst später, nach grossem Widerstande, wurde diese mit der Formel  $Ag_2O$ , wegen der Wärmecapacität des Metalles und der Isomorphie der Salze mit Kupferoxydulverbindungen, wozu noch später der Isomorphismus mit den Natriumsalzen hinzukam, vertauscht.

Das Atomgewicht des Silbers gehört zu denjenigen, die mit grösster Genauigkeit bestimmt sind. Die Verwandtschaft desselben mit den Alkalimetallen zeigt sich in der Neigung, Chloride von constanter Zusammensetzung zu bilden, und wir finden deshalb schon bei den frühesten



Versuchen das Atomgewicht des Silbers aus dieser Verbindung zu bestimmen eine für die Zeit nicht gewöhnliche Uebereinstimmung mit der Wahrheit.

Kunkel fand schon im Jahre 1716, dass 100 Thle. Silber bei der Umbildung zu Chlorsilber 33,3 Thle. an Gewicht gewannen.

Im Jahre 1749 fand Marggraf<sup>1)</sup>, dass 2 Unzen Silber, in Salpetersäure gelöst und mit Kochsalz gefällt, einen Niederschlag von Chlorsilber gaben, welcher nach dem Trocknen 2 Unzen 5 Drachmen und 2 Gran wog, wonach also 100 Thle. Silber 31,7 Thle. Chlor aufgenommen hatten.

Wenzel<sup>2)</sup> erhielt 1782 durch Auflösung einer halben Unze reinen, aus dem geschmolzenen Chloride reducirten Silbers in Salpetersäure und nachfolgende Fällung mit Salzsäure, nach sechsmaligem Auswaschen, Decantation mittelst destillirten Wassers und Aussüssen des Niederschlages in einem tarirten Tiegel, in welchem es durch vorsichtiges Abdampfen vom mitfolgenden Wasser befreit, darauf während 6 Stunden bis zu einer so starken Hitze getrocknet wurde, dass jede Spur der Säuren verdampfen musste, 319 Gran Hornsilber, d. h. 100 Thle. Silber hatten 32,9 Thle. Chlor aufgenommen. Die Abweichung dieses Resultats von dem Marggraf's ist wahrscheinlich durch den Gehalt des vom letzteren benutzten Silbers an Kupfer hervorgekommen.

Einen grössern Gehalt an Chlor, jedoch im Uebrigen gegenseitig übereinstimmende Resultate, zeigte die ungefähr gleichzeitig von Ritter<sup>3)</sup> und Prout<sup>4)</sup> 1806 vorgenommene Analyse des Chlorsilbers, durch Bestimmung der vom Hornsilber durch Kochen mit Wasser und Eisenspäne reducirte Silbermenge. Beide erhielten hierdurch 75 Proc. Silber, dem Verhältnisse 100 Thle. Silber : 33,33 Thle. Chlor entsprechend.

John Davy<sup>5)</sup> löste 12 grains reines Silber in Salpetersäure, und erhielt nach Fällung durch Chlorammonium 15,9 grains geschmolzenes Hornsilber, d. i.  $\text{Ag} : \text{AgCl} = 100 : 132,5$ .

Dalton<sup>6)</sup> hatte ursprünglich das Atomgewicht des Silbers mit  $\text{H} = 1$  zu 100 angegeben, ohne doch die hierfür zu Grunde liegenden Versuche anzugeben; später<sup>7)</sup> fand er, dass 170 g Silber durch Auflösung in Salpetersäure 30 englische Maassunzen Stickoxyd entwickeln, welches an Gewicht  $18\frac{1}{2}$  g beträgt und einer aufgenommenen Sauerstoffmenge von 16 g entspricht (s. S. 11); da jedoch das Silber 10 Proc. Kupfer enthielt, das ein Viertel seines Gewichts an Sauerstoff aufnimmt, würden die übrigen 153 g Silber 11,75 g Sauerstoff aufgenommen haben, woraus er alsdann mit  $\text{O} = 7$ ,  $\text{Ag} = 90$  ableitet.

---

<sup>1)</sup> Kopp, Gesch. II, 69. — <sup>2)</sup> Lehre v. d. Verw. S. 156. — <sup>3)</sup> Gehlen's Journ. 1806, I, 383. — <sup>4)</sup> Ebend. S. 512. — <sup>5)</sup> Phil. Trans. 1812, p. 169. — <sup>6)</sup> New system II, 253. — <sup>7)</sup> l. c. III, 18.



Das letzte Verhältniss mit  $O = 8$  (und der Formel  $AgO$ ) würde  $Ag = 103,9$  geben. Die Abweichung von der Wahrheit ist vielleicht noch weit grösser als es scheint, denn die Berechnung Dalton's ist mit dem specifischen Gewichte des Stickoxyds  $= 1,102$  vorgenommen; insofern wir das theoretische specifische Gewicht  $= 1,038$ <sup>1)</sup> für die Umrechnung des entwickelten Stickoxyds von Volumen zu Gewicht zu Grunde legen, erhalten wir in Allem 17,56 g; hiervon müssen die vom Kupfer herrührenden 5,37 subtrahirt werden, so dass 153 g Silber 12,19 g Stickoxyd entwickelt haben und aus der Proportion  $\frac{12,19}{153} = \frac{NO}{3 Ag}$  ergibt sich  $Ag = 125,5$ . Hiernach müsste also eine bedeutende Menge Stickoxyd verloren gegangen sein.

Wenzel's Versuche waren indess von Val. Rose und Buchholz wieder aufgenommen, ohne dass diese eine solche Genauigkeit als jener erreichten. Berzelius<sup>2)</sup> machte alsdann in ähnlicher Weise zwei Bestimmungen mit reinem, aus Chlorsilber reducirtem Silber, welches, um von der Kohle befreit zu werden, längere Zeit über offenem Feuer unter Zutritt der Luft geschmolzen wurde. Es wurde dann in einem tarirten Glaskolben in Schwefelsäure gelöst, durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, bis zur Trockne eingedampft und nach erneutem Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure in dem Kolben geschmolzen. In den beiden Versuchen, mit 3 und 10 g Silber vorgenommen, erhielt er auf 100 Thln. Silber eine Zunahme von beziehungsweise 32,67 und 32,75 Thle. Chlor. Hieraus berechnete er die Zusammensetzung des Silberoxyds durch Vergleich mit Chlorbaryum. In Folge seiner Auffassung der Chlorwasserstoffsäure als sauerstoffhaltig, wurden die Chloride als chlorwasserstoffsäure Metalloxyde betrachtet, und da nun 10,56 g Chlorbaryum, dessen Gehalt an Chlorwasserstoffsäure er auf anderem Wege zu 25,75 Proc. bestimmt hatte, bei Doppelzersetzung 14,55 g geschmolzenes Chlorsilber gab, so musste dies folglich 81,3 Proc. Silberoxyd enthalten, und 100 Thle. Silber nahmen also 7,925 Thle. Sauerstoff auf. Gleichzeitige Versuche hinsichtlich der Synthese des Schwefelsilbers<sup>3)</sup> hatten ihm in zwei übereinstimmenden Versuchen das Resultat gegeben, dass 100 Thle. Silber 14,9 Thle. Schwefel aufnahmen. Das Verhältniss zwischen den äquivalenten Mengen des Schwefels und Sauerstoffs war inzwischen aus den Bleiverbindungen derselben als zu 15,42 : 7,7 bestimmt, und wurde dies auf die Zusammensetzung des Schwefelsilbers angewendet, liess sich hieraus die des Silberoxyds auf 100 Thle. Silber : 7,44 Thle. Sauerstoff berechnen.

Weil jedoch hinsichtlich der Richtigkeit der Zusammensetzung der besprochenen Bleiverbindungen Zweifel obwalten konnten, unter-

---

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut I. Bd. II. Abth., S. 452. — <sup>2)</sup> Gilbert's Ann. 1811, N. F. VII, 285. — <sup>3)</sup> Ebend. N. F. VIII, 164.



nahm er wegen der Bedeutung dieser Frage neue Versuche über die Synthese des Chlorsilbers.

Indem er dem Seite 13 genannten Principe folgte, wählte er zwei Methoden, von welchen die eine wohl hinsichtlich des Resultates einen Stoffverlust, die andere aber eine Gewichtszunahme verursachen konnte. In beiden Fällen löste er in einem schräg gestellten Kolben das reine Silber in Salpetersäure auf, dampfte die Lösung bis zur Trockne ab und löste das getrocknete Salz in Wasser; diese Lösung wurde dann entweder in eine Chlorammoniumlösung gegossen, und der ausgewaschene Niederschlag getrocknet und geschmolzen — oder die Lösung wurde im Kolben mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so lange sich ein Niederschlag zeigte, darauf bis zur Trockne eingedampft, wiederum mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, und alsdann nach wiederholtem Eindampfen geschmolzen. Bei der Anwendung von 20 g Silber erhielt er:

|                      |     |       |        |       |        |       |             |
|----------------------|-----|-------|--------|-------|--------|-------|-------------|
| Nach der 1. Methode: | 100 | Thle. | Silber | gaben | 132,70 | Thle. | Chlorsilber |
| „ „ 2.               | „   | „     | „      | „     | 132,78 | „     | „           |
| „ „ 2.               | „   | „     | „      | „     | 132,79 | „     | „           |

Im Durchschnitt also: 100 Thle. Silber gaben 132,757 Thle. Chlorsilber (Berzelius giebt 132,75 an.)

Um nun hieraus das Atomgewicht des Silbers im Verhältniss zum Sauerstoff zu berechnen, musste man einen Umweg einschlagen. Berzelius hatte im Chlorkalium einen Stoff gefunden, dessen Verhältnisszahl direct als eine Function des Sauerstoffs zu bestimmen war, und aus dem Grunde bildete dasselbe ein passendes Verbindungsglied. Bei früheren Versuchen hatte er<sup>1)</sup> durch Reduction des Kaliumchlorats in der Hitze 61,155 Proc. Chlorkalium erhalten, bemerkte aber, dass der entweichende Sauerstoff in diesen Versuchen stets etwas des nicht zersetzten Salzes mit sich fortriss, ohne sich in einer 62 cm langen, mehrfach in Winkeln gebogenen Glasröhre abzusetzen. Um das Aufblähen der geschmolzenen Masse zu vermindern, wurde dem Chlorate, welches in vollständig trockenem und fein pulverisirtem Zustande verwendet, geschmolzenes und pulverisirtes Chlorkalium in einer das Gewicht sechs- bis zehnmal übersteigenden Menge zugemischt. Der Retorteninhalt wurde alsdann mit einer 26 cm langen, mehrfach in Winkeln gebogenen Glasröhre, welche Chlorcalciumstücke enthielt, verbunden. Die Mündung der Röhre war mit dünnem Filtrirpapier verbunden, um die letzten Spuren des mit fortgerissenen Salzstaubes aufzufangen. Die Erwärmung geschah vorsichtig im Sandbade und zu jedem Versuche wurden entweder 10 oder 15 g Chlorat angewendet. Nach Schluss des Processes wurde aller Sauerstoff aus dem Apparate gepumpt und durch

<sup>1)</sup> Afhdl. i Fys. etc. V, 180.



trockene atmosphärische Luft ersetzt. Es zeigte sich nun bei jedem Versuche, dass im Retortenhalse constant 0,003 g nicht zersetztes Salz abgesetzt war, während das Chlorcalciumrohr an Gewicht 0,02 bis 0,023 zugenommen hatte und mit berechnet wurde. Vier Versuche gaben aus 100 Thln. Kaliumchlorat <sup>1)</sup>:

1. 60,854
2. 60,850
3. 60,850
4. 60,851

Im Durchschnitt: 60,851 Thle. Chlorkalium und 39,249 Proc. Sauerstoff.

Hieraus erhält man durch die Proportion  $\frac{O_3}{KCl} = \frac{39,249}{60,851}$  mit  $O = 100$ ,  $KCl = 466,3$ .

Die Verhältnisszahl zwischen Chlorkalium und Chlorsilber wurde nun durch Fällung einer Lösung von 10 g Chlorkalium mit einer Lösung von reinem krystallisirtem Silbernitrat bestimmt; es resultirten 19,24 g geschmolzenes Chlorsilber.

Es wird  $AgCl = 897,2$  und in Folge der Synthese des Chlorsilbers  $Ag = 675,813$ . Ausserdem haben wir hier die Elemente zur Berechnung sowohl des Cl als des K, denn  $\frac{AgCl}{Cl} = \frac{132,757}{32,757}$  giebt  $Cl = 221,75$ . (Berzelius hatte nach seiner Berechnung 221,325) und  $KCl - Cl = K$  ergiebt  $K = 244,925$  (Berzelius 244,95).

Mather <sup>2)</sup> unternahm behufs Bestimmung des Al (siehe darunter) eine Analyse des Chlorsilbers. Er reducirte 2,001 g des geschmolzenen Chlorsilbers durch Hülfe eines Zinkstreifens und schwacher Schwefelsäure zu Metall. Das reducirte Silber schmolz er auf Holzkohle mit Borax und Salpeter, reinigte es mit Wasser und wiederholte diesen Process, um das Silber von den Alkalisalzen zu befreien, verschiedene Male. Er giebt an, dabei 1,5075 g Silber erhalten zu haben (abgesehen von einem unbedeutenden Verluste), woraus berechnet wird  $Ag : Cl = 100 : 37,736$ , also nicht sehr von der Angabe Berzelius' abweichend.

Liebig und Redtenbacher <sup>3)</sup> suchten 1841 bei der Analyse der organischen Silbersalze eine Relation zwischen den Atomgewichten des Silbers und des Kohlenstoffs. Nur wenige der Salze fanden sie für diesen Zweck verwendbar, indem die meisten käsige oder pulverförmige Niederschläge, welche sich mit dem Fällungsmittel verbanden, bildeten. Es war ausserdem erforderlich, dass das betreffende Salz bei gewöhnlicher Temperatur keine Spuren von Wasser zurückhielt, es durfte nicht hygroskopisch sein, nicht beim Erhitzen verpuffen, und schliesslich kein Kohlenstoffsilber hinterlassen. Beim Acetate, Tar-

<sup>1)</sup> Afhdl. V, 382. — <sup>2)</sup> Sillimann 1835, XXVII. — <sup>3)</sup> Liebig's Ann. XXXVIII, 113.



trate, Racemate und Malate schien diesen Forderungen hinreichend Genüge geleistet.

Die Analyse wurde ausgeführt, indem das Salz in einem mit einem Platindeckel versehenen Porzellantiegel geglüht wurde, schliesslich bei starker Hitze und mit Luftabzug, wobei das metallische Silber verblieb. Es wurden fünf Versuche mit jedem Salze vorgenommen und diese ergaben:

| I. A c e t a t.      |               | II. T a r t r a t.   |               |
|----------------------|---------------|----------------------|---------------|
| Verwendetes Salz (m) | Silber (s)    | Verwendetes Salz (m) | Silber (s)    |
| 1. 4,8754            | 3,1493        | 1. 3,8413            | 2,2772        |
| 2. 7,5900            | 4,9035        | 2. 2,7606            | 1,6367        |
| 3. 6,4546            | 4,1699        | 3. 3,2367            | 1,9185        |
| 4. 5,7928            | 3,7419        | 4. 5,4236            | 3,2150        |
| 5. 4,1016            | 2,6493        | 5. 0,9633            | 0,5711        |
| <hr/> 28,8144        | <hr/> 18,6139 | <hr/> 16,2255        | <hr/> 9,6185  |
| III. R a c e m a t.  |               | IV. M a l a t.       |               |
| 1. 5,2657 (m)        | 3,1213 (s)    | 1. 6,8750 (m)        | 4,2614 (s)    |
| 2. 9,2697            | 5,4950        | 2. 4,2648            | 2,6443        |
| 3. 4,6745            | 2,7708        | 3. 4,4318            | 2,7498        |
| 4. 1,6325            | 0,9676        | 4. 5,6407            | 3,5033        |
| 5. 6,5997            | 3,9117        | 5. 4,6834            | 2,9018        |
| <hr/> 27,4421        | <hr/> 16,2664 | <hr/> 25,9057        | <hr/> 16,0606 |

Liebig und Redtenbacher benutzten diese Versuche zur Bestimmung des C, indem sie von  $\text{Ag} = 675,805$  ausgingen. Nimmt man indess  $\text{C} = 75$  und  $\text{H} = 6,25$  als bekannt an, kann man umgekehrt Ag als eine Function dieser berechnen. Wir erhalten in der Weise für

$$\text{das Acetat aus } \frac{18,6139}{10,2005} = \frac{\text{Ag}}{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2} \text{ d. i. } \text{Ag} = 673,5,$$

$$\text{das Tartrat aus } \frac{9,6185}{6,6070} = \frac{\text{Ag}}{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6} \text{ d. i. } \text{Ag} = 673,27,$$

$$\text{das Racemat aus } \frac{16,2664}{11,1757} = \frac{\text{Ag}}{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6} \text{ d. i. } \text{Ag} = 673,07,$$

$$\text{das Malat aus } \frac{16,0606}{9,8451} = \frac{\text{Ag}}{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5} \text{ d. i. } \text{Ag} = 673,91,$$

folglich als Mittelwerth dieser vier Reihen  $\text{Ag} = 672,19$ .

Strecker<sup>1)</sup> unternahm hinsichtlich dieser Versuche von Liebig und Redtenbacher eine Berechnung, in Folge welcher Ag und C unabhängig von einander bestimmt werden. Er hat nämlich mit

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. LIX, 1846.



Hülfe der damals gebräuchlichen Formeln für das Acetat fünf Gleichungen von der Form:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für das Tartrat fünf Gleichungen:} \\ \text{für das Racemat fünf Gleichungen derselben Form:} \\ \text{und endlich für das Malat folgende fünf Gleichungen:} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 - \frac{m_1 - s}{s_1} \text{Ag} = v_1, \\ \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 - \frac{m_2 - s_2}{s_2} \text{Ag} = v_2, \\ \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 - \frac{m_3 - s_3}{s_3} \text{Ag} = v_3 \\ \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 - \frac{m_4 - s_4}{s_4} \text{Ag} = v_4, \end{array} \quad (1)$$

wo  $v$  den für jeden einzelnen Versuch geltenden Fehler ausdrückt.

Für jede der vier Versuchsreihen berechnete er den Werth  $\frac{m - s}{s}$  als arithmetische Mittelzahl für die Werthe der einzelnen Versuche. Die Differenz zwischen diesem Mittelwerth und dem Resultate jedes einzelnen Versuches betrachtete er als den Ausdruck der Fehler des Versuches, und weil bei den Versuchen 3 und 5, in der Analyse des Malats, sich der Fehler als unverhältnissmässig gross erwies, liess er diese Versuche aus der Berechnung weg, während die Grösse  $\frac{m_4 - s_4}{s_4}$  und die entsprechenden Fehler, in Uebereinstimmung hiermit, verändert wurden.

Sämmtliche Fehler wurden quadriert und die Summen dieser Quadrate für jede einzelne Versuchsreihe bestimmt, nämlich:

$$[v_1^2], [v_2^2], [v_3^2] \text{ und } [v_4^2].$$

Um das relative „Gewicht“ („Güte“) der vier Versuchsreihen bestimmen zu können, wurde die Genauigkeit der Analyse 4, die des Tartrats, die einen Fehler von 0,0001 aufwies, als Einheit genommen. Das Gewicht einer Versuchsreihe wurde alsdann durch die Formel  $p = \frac{0,0001^2 n (n - 1)}{[v^2]}$  bestimmt, indem  $n$  die Zahl der Versuche der Reihe angiebt. Die vier Versuchsreihen ergaben die relativen Gewichte:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{0,0000001 \times 20}{0,0000000722} = 2,77; & p_2 &= \frac{0,0000001 \times 20}{0,0000001138} = 1,76. \\ p_3 &= \frac{0,0000001 \times 20}{0,0000000403} = 4,97; & p_4 &= \frac{0,0000001 \times 6}{0,0000001289} = 0,46. \end{aligned}$$

Wegen des geringen Gewichtes der letzten Versuchsreihe wagt er nicht alle drei Grössen C, Ag und H in den Gleichungen (1) als unbekannt anzunehmen, nimmt indess  $H = 12,51$  an, indem dieselbe durch



die Versuche Dumas' als genügend sicher bestimmt angesehen werden kann.

Die Versuchsreihen II. und III. wurden zu einer einzelnen Reihe mit dem Gewichte  $p_{2,3} = 6,73$  zusammengezogen, wie auch die Gleichungen jeder Versuchsreihe, indem er  $\frac{m_1 - s_1}{s_1} = \frac{1}{5} \left[ \frac{m_1 - s_1}{s_1} \right] = 0,54803$ ,  $\frac{m_4 - s_4}{s_4} = \frac{1}{3} \left[ \frac{m_4 - s_4}{s_4} \right] = 0,61304$ , und für II. und III. zusammen  $\frac{m_{2,3} - s_{2,3}}{s_{2,3}} = 4,97 \times \frac{1}{10} \left[ \frac{m_2 - s_2}{s_2} \right] + 1,76 \times \frac{1}{10} \left[ \frac{m_3 - s_3}{s_3} \right] = \frac{4,97 \times 0,68707 + 1,706 \times 0,68687}{6,73} = 0,68702$  setzt, so dass also

die Gleichungen folgende sind:

$$[4C - 0,54803 \text{ Ag} + 437,53] \sqrt{2,77} = v_1$$

$$[4C - 0,68702 \text{ Ag} + 625,02] \sqrt{6,73} = v_2$$

$$[4C - 0,61304 \text{ Ag} + 525,02] \sqrt{0,46} = v_3$$

oder indem er  $\text{Ag} = 1350 + x$ ,  $C = 75 + z$  setzt:

$$[4z - 0,54803x - 2,310] \sqrt{2,77} = v_1$$

$$[4z - 0,68702x - 2,457] \sqrt{6,73} = v_2$$

$$[4z - 0,61304x - 2,584] \sqrt{0,46} = v_2$$

hieraus erhält man:

$$z = 0,447, \text{ d. h. } C = 75,447,$$

$$x = 0,98, \text{ d. h. } \text{Ag} = 1349,02.$$

Durch Hülfe dieser Werthe werden aus den Verhältnissen  $\frac{C_4 H_3 O_4}{\text{Ag}}$

und den analogen, die entsprechenden Werthe für  $\frac{m - s}{s}$  bestimmt,

hiermit wird die Berechnung alsdann wie ehemals ausgeführt und wiederholt, bis die Werthe constant werden. Indem zugleich der wahrscheinliche Fehler der gefundenen Zahlen bestimmt wird, erhält man nach der dritten Berechnung:

$$C = 75,415 \pm 0,061; \text{ Ag} = 1348,79 \pm 0,37$$

oder das Atomgewicht des Silbers ist  $= 674,39 \pm 0,19$ .

Es ist ersichtlich, dass derjenige Fehler, welcher begangen ist indem  $\frac{m - s}{s}$  für jede Versuchsreihe nach der Formel (2) S. 57, statt nach

der Formel (3) S. 58 oder der Formel (4) S. 59 berechnet, wird durch die wiederholte Berechnung bis zur Constanz der Resultate gehoben ist.

Bezüglich des Werthes der Resultate in chemischer Beziehung, hat Marignac <sup>1)</sup> angeführt, dass derselbe jedenfalls in Betreff der Ver-

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. LIX, 288.



suche mit dem Acetate fraglich, und höchst wahrscheinlich sind die übrigen Versuche auch mit constanten Fehlern behaftet. Er fand nämlich, dass beim Glühen des Silberacetats stets etwas metallisches Silber vom Luftstrome fortgerissen wurde; dadurch wird die gefundene Silbermenge etwas zu klein, der Gewichtsverlust inclusive Kohlenstoffmenge zu gross. Durch Entgehen dieses Verlustes an Silber, indem er die entwickelten Luftarten durch eine Reihe von porösen, reducirten Silberschwämmen streichen liess und worin die mit fortgerissenen Theilchen sich absetzten, fand er, dass das Acetat bei drei Versuchen erster, zweiter und dritter Krystallisation folgendes Resultat ergab:

|    |          |                     |          |              |        |       |
|----|----------|---------------------|----------|--------------|--------|-------|
| 1. | 24,717 g | Salz liessen zurück | 15,983 g | Silber, also | 64,665 | Proc. |
| 2. | 21,202 g | „ „ „               | 13,709 g | „ „          | 64,661 | „     |
| 3. | 31,734 g | „ „ „               | 20,521 g | „ „          | 64,666 | „     |

folglich durchschnittlich 64,664 Proc. Silber, woraus mit  $C = 75,02$  und  $H = 6,265$ ,  $Ag = 674,96$  erhalten wird, welcher Werth dem auf anderem Wege erhaltenen Werthe sehr nahe kommt.

Die Unsicherheit, welche in Folge einiger Versuche von Marignac über Zersetzung des Kupferoxyds mittelst Chlorwasserstoff hinsichtlich des Werthes von Cl anscheinend bestand, veranlassten ihn, die von Berzelius vorgenommenen fundamentalen Bestimmungen des  $AgCl$  und  $H$  zu wiederholen <sup>1)</sup>.

Durch Glühen des Kaliumchlorats, welches sorgfältig durch wiederholte Krystallisation gereinigt, und durch Erwärmung im Oelbade bis zu  $250^{\circ}$  getrocknet worden war, suchte er den Verlust der vom Sauerstoffstrome mit fortgerissenen Salzpartikelchen zu vermeiden, indem er im Ableitungsrohre ein Filter von reinem und geglühtem Asbest anbrachte, welches das mitgerissene Salz auffing. Eine, wenngleich unbedeutende Fehlerquelle entstand indessen dadurch, dass dem Salze, das sich beim Versuche im Asbest festgesetzt hatte und hauptsächlich aus Chlorkalium bestand, auch Kaliumchlorat beigemischt war. Dieses entzog sich dadurch der Zersetzung, aus welchem Grunde derjenige Theil des Apparates, welcher die mit fortgerissenen Salztheile enthielt, am Schlusse des Versuches erhitzt wurde. Ausserdem fand Marignac in dem entweichenden Sauerstoff eine Spur von freiem Chlor, welches durch Aufsammlung in Ammon mit Silberlösung einen Niederschlag von Chlorsilber hervorbrachte, welcher bei Anwendung von 50 g Chlorat 3 mg wog. Zu jedem Versuche waren vier Wägungen des Kolbens erforderlich, nämlich zwei Wägungen, deren Differenz die angewendete Menge des Chlorats angab, und zwei, deren Differenz das erhaltene Chlorid zeigte; alle Wägungen wurden ausgeführt, nachdem man den Kolben vollständig luftleer gemacht hatte.

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. XLIV, 11.



| Kaliumchlorat | Chlorkalium   | Sauerstoff<br>Proc. |
|---------------|---------------|---------------------|
| 1. 46,850     | 28,506        | 39,155              |
| 2. 32,590     | 19,826        | 39,165              |
| 3. 37,554     | 22,839        | 39,167              |
| 4. 73,733     | 44,862        | 39,156              |
| 5. 68,640     | 38,718        | 39,161              |
| 6. 64,690     | 39,357        | 39,161              |
| <hr/> 319,047 | <hr/> 194,108 |                     |

Aus den gesammten Gewichtsmengen erhält man  $KCl = 466,09$ .

Zum Vergleiche stellte Marignac auch Versuche in ähnlicher Weise mit dem Kaliumhyperchlorat an, welches nach der dritten, vierten und fünften Umkrystallisation ergab:

| Kaliumhyperchlorat | Sauerstoff | Sauerstoff<br>Proc. |
|--------------------|------------|---------------------|
| 1. 47,582          | 21,970     | 46,173              |
| 2. 55,878          | 25,801     | 46,174              |
| 3. 50,718          | 23,419     | 46,175              |

Obgleich der von diesen Versuchen abgeleitete Werth  $KCl = 466,29$  vollständig mit Berzelius übereinstimmt, zieht Marignac doch die Versuche mit dem Chlorate jenen vor. Er erhält nämlich bei der Auflösung des aus dem Kaliumhyperchlorate gewonnenen Chlorkaliums in Wasser, einen Rest von Eisenoxyd, welcher wahrscheinlich von etwas Kaliumferrat herrührt, und sich durch blosse Umkrystallisation entfernen lässt. Durch die Reduction der warmen Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure und etwas metallischem Eisen, wodurch das Ferrat in leichtlösliches Chlorür verwandelt wird, giebt das solchermassen gereinigte Kaliumhyperchlorat 48,992 Proc. Sauerstoff, welcher dem  $KCl = 466,07$  entspricht. Wie Berzelius bemerkt, kann dieser letzte Versuch nicht als vollständig stimmberechtigt angesehen werden, weil eine Einmischung von Eisensäure nicht die Entwicklung des Sauerstoff fördern, sondern vielmehr dieselbe vermindern würde.

Das durch Calcination des Kaliumchlorats erhaltene Chlorkalium, welches zum Versuche 2. mit Chlorwasserstoffsäure eingedampft und geglüht war, wurde nun durch Silbernitrat gefällt. Das so erhaltene Chlorsilber wurde in einer Glasröhre, deren unteres Ende in eine feine Spitze, um die Benutzung des Filterpapiers zu vermeiden, auslief, gesammelt und gewogen; hierdurch erhielt er:

1. 17,034 g Chlorkalium gaben 32,761 g Chlorsilber
2. 14,427 g           "           "           27,749 g           "

welches nach Correction hinsichtlich der verdrängten Luft ergibt:

$KCl : AgCl = 100 : 192,26$ , d. h. wenn  $KCl = 466,09$ ,  $AgCl = 896,065$ .



Endlich bestimmte er die Zusammensetzung des Chlorsilbers in einem einzelnen Versuche durch Auflösung des Silbers in Salpetersäure, Fällung mit Chlorwasserstoffsäure, und Wägung des getrockneten und geschmolzenen Chlorsilbers, nach Auswaschung desselben im Kolben. 16,469 g Silber gaben hier 21,860 g Chlorsilber, also:  $\text{Ag} : \text{AgCl} = 100 : 132,77$ , so dass  $\text{Ag} = 675,00$ ,  $\text{Cl} = 221,067$  und  $\text{K} = 245,00$  sich aus diesen drei Relationen berechnen lassen.

Schon im folgenden Jahre (1844) unterwarf Marignac diese Zahlen jedoch einer erneuten Prüfung nach der von Pelouze mitgetheilten Methode, welche dieser Marignac aufgefordert hatte, zu diesem Zwecke zu benutzen <sup>1)</sup>.

Durch Bestimmung der Menge Chlorkalium, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Menge in Salpetersäure gelösten Silbers zu fällen, erhielt er:

|      | Chlorkalium                 | Silber        |
|------|-----------------------------|---------------|
| 1.   | 3,2626                      | 4,7238        |
| [2.] | 15,0010                     | 21,7250       |
| 3.   | 15,0280                     | 21,7590       |
| 4.   | 15,1310                     | 21,9090       |
| 5.   | 15,2160                     | 22,0320       |
| 6.   | 17,3500                     | 25,1220       |
|      | <hr/> 65,9876 <sup>2)</sup> | <hr/> 95,5458 |

Von diesen sechs Versuchen ist der zweite, eines Beobachtungsfehlers wegen, in die Berechnung des Mittelwerthes, welcher  $\text{Ag} = 674,83$  giebt, nicht mitgenommen.

In umgekehrter Weise wurden drei neue Versuche über die Menge des Chlorsilbers, welche durch Fällung einer abgewogenen Menge Chlorkalium mit einer Silberlösung erhalten wird, vorgenommen. Diese sind nebst den beiden umstehenden (S. 77):

|    | Chlorkalium  | Chlorsilber   |
|----|--------------|---------------|
| 1. | 17,034       | 32,761        |
| 2. | 14,427       | 27,749        |
| 3. | 15,028       | 28,910        |
| 4. | 15,131       | 29,102        |
| 5. | 15,216       | 29,271        |
|    | <hr/> 76,836 | <hr/> 147,793 |

Mit  $\text{KCl} = 466,09$  erhält man alsdann hier aus  $\text{AgCl} = 896,28$  und folglich  $\text{Cl} = 221,45$ .

Bei einer dritten Reihe Versuchen wurde die Zusammensetzung des Chlorsilbers, wie früher, durch die Umbildung des metallischen

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. XXIV, 58; XXV, 32 u. Lehrb. 5. Aufl. III. —

<sup>2)</sup> Lothar Meyer und Seubert (Die Atomgewichte der Elemente, S. 69) haben für diese Zahl 65,9976.



Silbers zu Chlorsilber bestimmt. Das Silber wurde in einem Kolben mit langem Halse aufgelöst, und die fortziehenden Dämpfe durch einen anderen Kolben geleitet, der Wasser enthielt, worin das fortgerissene Silber aufgesammelt und in die Hauptmenge zurückgegossen wurde. Nach Fällung und Decantation wurde das Silber im gewogenen Kolben getrocknet und geschmolzen.

|      | Silber        | Chlorsilber   | Proc.  |
|------|---------------|---------------|--------|
| [1.] | 78,853        | 106,080       | 134,53 |
| 2.   | 69,905        | 92,864        | 132,84 |
| 3.   | 64,905        | 86,210        | 132,83 |
| 4.   | 92,362        | 122,993       | 132,84 |
| 5.   | 99,653        | 132,383       | 132,84 |
|      | <hr/> 326,825 | <hr/> 434,150 |        |

Aus dieser letzten Reihe erhält man, wenn der erste Versuch aus der Berechnung ausgeschlossen <sup>1)</sup> wird,  $\text{Ag} : \text{AgCl} = 100 : 132,839$ , also beinahe mit dem oben gefundenen übereinstimmend <sup>2)</sup>.

Indessen hatte auch Maumené <sup>3)</sup> 1846 ähnliche Versuche über die Zersetzung des Kaliumchlorats angestellt, doch ein anderes Resultat erhalten. Ebenso wie die übrigen Experimentatoren auf diesem Gebiete fand auch er, dass vom Sauerstoffstrome Salztheile mitgerissen wurden, die er in besonderen Absorptionsröhren aufsammlte. Diese Gewichtszunahme berechnete er nach dem Abschlusse des Versuches als ebenso viel vom Chlorkalium als vom Kaliumchlorat herrührend, indem er voraussetzte, dass das Spritzen gleichmässig während des ganzen Versuches stattfand. Ferner fand er, dass die Retorte während des Versuches an Gewicht zunahm, weshalb er nach dem Schlusse eines jeden Versuches eine Reinigung und Wägung der Retorte vornehmen musste, um das Gewicht des Chlorkaliums zu erhalten. Diese Gewichtszunahme, meinte er, hatte ihren Grund in einer Aufnahme von Aschebestandtheilen der Kohlen seitens der Glasmasse; da er aber selbst angiebt, dass die Erwärmung in einigen Versuchen allein über einer Weingeistflamme geschah, scheint diese Deutung nicht stichhaltig. Auch steht

<sup>1)</sup> Meyer und Seubert schliessen den von Marignac selbst als zweifelhaft bezeichneten Versuch 3. aus bei ihrer Berechnung, wodurch sie erhalten  $\text{Ag} : \text{AgCl} = 100 : 132,843$ . — <sup>2)</sup> Weil Marignac's Abhandlung in Bibl. univ. mir im Originale nicht zugänglich war, habe ich keine Aufklärung darüber erhalten können, inwiefern die angeführten Zahlen, die Berzelius' Lehrb. 5. Aufl. III. Bd. entnommen, hinsichtlich der verdrängten Luft corrigirt sind oder nicht. Nach den eigenen Worten Berzelius' scheinen sie nicht corrigirt zu sein, während Stas diese unmittelbar mit seinen eigenen, die diese Correction besitzen, vergleicht. Lothar Meyer und Seubert, deren Buch ich leider zu spät erhielt, betrachten durchgehend die angegebenen Zahlen als scheinbare Gewichte. — <sup>3)</sup> Ann. chim. et phys. [3] XVIII.



diese mit dem von Stas später constatirten Factum, dass alle Glasarten beim Erhitzen an Gewicht verlieren, im Streite. Obgleich er in sieben Versuchen, sehr übereinstimmend, im Durchschnitt 30,309 Proc. Sauerstoff, dem  $\text{KCl} = 463,95$  entspricht, erhielt, ist man doch genöthigt anzunehmen, dass seine Versuche mit einem constanten Fehler behaftet sind, und folglich nicht die von Marignac und Berzelius gefundenen Werthe entkräftigen können, um so weniger, als letztere sowohl durch Pelouze als später durch Stas Bestätigung gefunden haben.

Durch Bestimmung der dem  $\text{KCl}$  entsprechenden Chlorsilbermenge<sup>1)</sup>, indem er das zum Schmelzen in Glas oder Porzellan erhitzte Chlorkalium in Wasser löste, mit einem Ueberschuss des Silbersalzes fällte und den Niederschlag, welcher durch Decantation ausgewaschen war, auf einem Filter sammelte und wog, erhielt er folgendes Resultat.

|    | Chlorkalium |       | Chlorsilber |
|----|-------------|-------|-------------|
| 1. | 10,7000 g   | gaben | 20,627 g    |
| 2. | 10,5195 „   | „     | 20,273 „    |
| 3. | 8,5870 „    | „     | 16,556 „    |
|    | <hr/>       |       |             |
|    | 29,8065 g   |       | 57,456 g    |

oder  $\text{KCl} : \text{AgCl} = 100 : 192,75$ , von Marignac also nicht sehr abweichend. Würde man diese Zahlen auf Vacuum reduciren, wäre der Unterschied noch kleiner, indem man  $100 : 192,66$  erhalten würde.

Die Zusammensetzung des Chlorsilbers bestimmte er im Gegensatze zu Berzelius und Marignac durch Differenz-Analyse, indem er reines, geschmolzenes Chlorsilber in einem Strome von trockenem, reinem Wasserstoff reducirte, während das Chlorsilber sich in einem Platinschiffchen befand, das in einer schwer schmelzbaren Glasröhre angebracht war. Die Versuche 3., 4. und 5. werden gleichzeitig ausgeführt, indem die drei Reductionsröhren hinter einander im selbigen Wasserstoffstrome angebracht waren.

|    |                     |       |                 |       |                                        |
|----|---------------------|-------|-----------------|-------|----------------------------------------|
| 1. | 4,355 g Chlorsilber | gaben | 3,281 g Silber, | d. i. | $\text{Ag} : \text{Cl} = 100 : 32,734$ |
| 2. | 9,695 „             | „     | 7,303 „         | „     | $\text{Ag} : \text{Cl} = 100 : 32,754$ |
| 3. | 8,0305 „            | „     | 6,0505 „        | „     | $\text{Ag} : \text{Cl} = 100 : 32,724$ |
| 4. | 4,903 „             | „     | 3,694 „         | „     | $\text{Ag} : \text{Cl} = 100 : 32,729$ |
| 5. | 6,205 „             | „     | 4,6745 „        | „     | $\text{Ag} : \text{Cl} = 100 : 32,741$ |

Aus 1. und 2. erhalten wir das Verhältniss:

$$\text{Ag} : \text{AgCl} = 10,584 : 14,050 = 100 : 132,748,$$

aus 3., 4. und 5. dagegen das Verhältniss:

$$\text{Ag} : \text{AgCl} = 14,419 : 19,1385 = 100 : 132,731.$$

Der Mittelwerth dieser Zahlen ist:

$$\text{Ag} : \text{AgCl} = 100 : 132,739.$$

<sup>1)</sup> l. c p. 63.



Vergleichen wir dieses analytische Resultat mit dem synthetischen Marignac's, welches  $\text{Ag} : \text{Cl} = 100 : 32,840$  ergeben hatte, so finden wir, dass die Versuche Maumené's zu kleine Werthe hinsichtlich des  $\text{AgCl}$  geben, und dies rührt wahrscheinlich von einer unvollständigen Reduction des Chlorsilbers her.

Trotz der gegenseitigen Uebereinstimmung der fünf Reductionsversuche hegte Maumené doch einen kleinen Zweifel an der Richtigkeit derselben, als sie für die Atomgewichte Werthe ergaben, die nicht mit der Prout'schen Hypothese in vollständigem Einklange standen, nämlich  $\text{Ag} = 675$ ,  $\text{Cl} = 224,4$ , während die Hypothese  $\text{Cl} = 35,5 \times 6,25 = 221,875$  fordert. Er wiederholte aus dem Grunde die Versuche über Reduction des Chlorsilbers mit grösseren Mengen und erhielt alsdann auch ein von dem frühern etwas verschiedenes Resultat:

|                                        |                                                               |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 1. 28,278 g Chlorsilber liessen zurück | 21,284 g Silber, d. i. $\text{Ag} : \text{Cl} = 100 : 32,860$ |
| 2. 30,387 " " " "                      | 22,872 " " " $\text{Ag} : \text{Cl} = 100 : 32,853$           |
| 58,665 g Chlorsilber gaben             | 44,156 g Silber,                                              |

oder nach Reduction im Vacuum geben

58,6817 g Chlorsilber 44,1604 g Silber, d. i.  $\text{Ag} : \text{AgCl} = 100 : 132,88$ , folglich annähernd eine Bestätigung der Synthese des Chlorsilbers, von Marignac ausgeführt.

Endlich suchte auch Maumené, in ähnlicher Weise wie Liebig und Redtenbacher, durch die Analyse der organischen Silbersalze Kenntniss über den Werth des  $\text{Ag}$  zu erlangen. Um der Detonation bei Erhitzung des Oxalats zu entgehen, vermischte er dies mit einer gewogenen Menge Sand, die er alsdann in einen tarirten Kolben füllte. Die Erhitzung geschah in einem von Kohlensäure befreiten trockenen Luftstrome und die entwickelte Kohlensäure wurde in Kaliröhren absorbiert, nachdem die Kohlensäure, um von möglicherweise beigemischten Spuren von Kohlenoxyd befreit zu werden, erst über glühendes Kupferoxyd geleitet war. Die Wägung des Kolbens nach dem Versuche ergab die zurückgebliebene Silbermenge. Weil bei drei Versuchen mit einem Salze, das aus dem Nitrate durch Oxalsäure gefällt worden, sich bei der Zersetzung rothe Stickstoffoxyde entwickelten, zog er vor, mit Ammoniumoxalat zu fällen, wodurch diese Misslichkeit bedeutend vermindert wurde.

Der Sicherheit wegen wurde hinter dem Kupferoxyde eine Schicht metallischen Kupfers behufs Zersetzung dieser Dämpfe angebracht. Zwei Versuche in der Weise ausgeführt ergaben:

|    | Silber | Kohlensäure | Mit $\text{C} = 75,00$ |
|----|--------|-------------|------------------------|
| 1. | 10,771 | 4,387       | $\text{Ag} = 675,175$  |
| 2. | 8,674  | 3,533       | $\text{Ag} = 675,160$  |



Da indessen das mit Ammoniumsalz gefällte Oxalat auch nicht vollständig von der Salpetersäure zu befreien war, stellte er Versuche mit dem Acetate an. Silbernitrat wurde durch Kali gefällt, und der Niederschlag von Silberoxyd so lange ausgewaschen, bis sich keine Spuren von Salpetersäure im Waschwasser zeigten, es wurde alsdann in Essigsäure gelöst. Aus der filtrirten Lösung wurde nun das Acetat auskrystallisirt, dies aufs Neue durch Oxalsäure gefällt und sodann ein Präparat gewonnen, das nach dem Trocknen zur Analyse angewendet wurde. Hieraus erhielt man dann:

11,4355 g Silber und 4,658 g Kohlensäure, d. i.:  $\text{Ag} = 675,13$  ( $\text{C} = 75,00$ ).

Auch das Acetat wurde in ähnlicher Weise wie das Oxalat zur Analyse verwendet, ohne jedoch mit Sand gemischt zu werden. Das Verhältniss zwischen dem zurückgebliebenen Silber und der absorbirten Kohlensäure, war folgendes:

- |    |                    |                      |                         |                        |
|----|--------------------|----------------------|-------------------------|------------------------|
| 1. | 8,083 g Silber und | 6,585 g Kohlensäure: | $\text{Ag} = 675,115$   | ( $\text{C} = 75,00$ ) |
| 2. | 11,215 „ „ „       | 9,135 „ „            | : $\text{Ag} = 675,230$ | „                      |
| 3. | 14,351 „ „ „       | 11,6935 „ „          | : $\text{Ag} = 674,995$ | „                      |
| 4. | 9,030 „ „ „        | 7,358 „ „            | : $\text{Ag} = 674,980$ | „                      |
| 5. | 20,227 „ „ „       | 16,475 „ „           | : $\text{Ag} = 675,250$ | „                      |

Das zu den Versuchen 1. und 2. benutzte Salz war von gleicher Darstellung, das zu 3. und 4. hingegen aufs Neue umkrystallisirt und das zum 5. Versuche war ein Präparat von ganz anderer Darstellung.

Die erhaltenen Zahlen <sup>1)</sup> betrachtet Maumené als eine Bestätigung der Richtigkeit der Prout'schen Hypothese, indem er den Mittelwerth als  $\text{Ag} = 675$  setzt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass diese Zahl etwas zu gross ist, und würde auch etwas verkleinert werden, falls man eine Correction für die Wägung in der Luft einführen könnte, wobei eine gegebene Menge Silber einer grösseren Menge des organischen Silbersalzes, folglich auch einem grösseren Gewichtsverlust entsprechen würde.

Dumas <sup>2)</sup> machte eine Bestimmung des Verhältnisses  $\text{Ag} : \text{Cl}$ , durch directe Verbrennung des Silbers in einem trockenen Chlorstrome. Er schmolz das gebildete Chlorsilber, worauf die Röhre, worin die Synthese ausgeführt war, von Luft leergepumpt, und gewogen wurde:

- |    |                       |                       |                                       |
|----|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 1. | 19,954 g Silber gaben | 13,227 g Chlorsilber, | $\text{Ag} : \text{Cl} = 100 : 32,88$ |
| 2. | 19,976 „ „ „          | 26,542 „ „            | $\text{Ag} : \text{Cl} = 100 : 32,87$ |

Diejenige Nichtübereinstimmung, welche sich zwischen dem aus verschiedenen Verbindungen abgeleiteten Atomgewichte bei der Bestimmung des Silbers als  $\text{Ag} = f(\text{C})$ ,  $\text{Ag} = f(\text{KCl})$  und  $\text{Ag} = f(\text{Cl})$  darbot, war auch Stas auffällig und machte ihm anfangs die Arbeit

<sup>1)</sup> Berechnet für  $\text{C} = 75,02$  werden sie alle ein wenig grösser ausfallen.—

<sup>2)</sup> Ann. chim. et phys. [3] LV.



schwierig. Er war der Anschauung, dass jede vollständig reine und stabile Verbindung bei der Anwendung der vollkommensten Apparate, und absoluter Genauigkeit in der Ausführung des Versuches übereinstimmende Atomgewichte ergeben musste. Demzufolge verwendete er eine bisher ungekannte Sorgfalt hinsichtlich der Darstellung reiner Materialien, und entwickelte das experimentelle Verfahren zu einer solchen Genauigkeit, dass seine Resultate unbedingtes Zutrauen verdienten.

Bei der Analyse des Kaliumchlorats brachte er ausser der gewöhnlichen Weise, der Zersetzung durch Erglühen, auch die von Penny benutzte Zersetzung mittelst Chlorwasserstoffsäure in Anwendung (s. S. 44).

Das bei der Calcination des Chlorats freigemachte Chlor bestimmte er, indem er die entwickelte Luft durch eine Röhre mit fein zertheiltem Silber, welches das Chlor zurückhielt, passiren liess. Dies betrug  $\frac{1}{3000}$  des Gewichts des Sauerstoffs. Indessen wurde die entsprechende Sauerstoffmenge, die im Chloride für das Chlor substituirt war, berechnet und die Correction dafür eingeführt. Die absoluten Gewichtsmengen waren:

|    |           |               |           |                   |         |       |            |
|----|-----------|---------------|-----------|-------------------|---------|-------|------------|
| 1. | 69,8730 g | Chlorat gaben | 27,3636 g | Sauerstoff, d. i. | 39,1620 | Proc. | Sauerstoff |
| 2. | 82,1260   | "             | "         | 32,1612           | "       | "     | 39,1605    |
| 3. | 86,5010   | "             | "         | 33,8705           | "       | "     | 39,1560    |
| 4. | 132,9230  | "             | "         | 52,0430           | "       | "     | 39,1527    |
| 5. | 127,2125  | "             | "         | 49,8102           | "       | "     | 39,1550    |

498,6355 g Chlorat gaben 195,2485 g Sauerstoff, d. i.  $\text{KCl} : \text{O} = 466,16 : 100$

Durch Zersetzung auf nassem Wege wurde das schon geschmolzene Chlorat (er hatte sich davon überzeugt, dass beim Schmelzen kein Sauerstoff verloren wurde) unter Wasser mit einem luftförmigen reinen Chlorwasserstoffstrome behandelt, und nach beendigter Reduction wurde die Flüssigkeit bei einer Temperatur wenig unter dem Siedepunkte abgedampft, indem der Kolbenhals in einem anderen Kolben als Vorlage steckte. Da indess auf diesem Wege nicht aller Ueberschuss an Säure ausgetrieben werden kann, und das Schmelzen des Chlorides im Kolben unmöglich war, versetzte er es mit einer gewogenen Menge reinem Kaliumchlorat und etwas reinem Wasser. Hierauf wurde aufs Neue eingedampft und schliesslich, nach erreichter Trockne, die Temperatur im Magnesiabade erhöht, so dass vollständig reines, ungefärbtes und neutrales Chlorkalium zurückblieb. Nach vollständiger Abkühlung, die ohne Zutritt der Luft vor sich ging, wurde der Ballon luftleer gemacht und gewogen. Das beim Abdampfen erhaltene Destillat enthielt nach dem Eindampfen keine Spuren von Chlorkalium.

|    |          |                  |           |                   |        |        |
|----|----------|------------------|-----------|-------------------|--------|--------|
| 1. | 59,727 g | Chlorat verloren | 23,3830 g | Sauerstoff, d. i. | 39,150 | Proc.  |
| 2. | 95,7975  | "                | "         | 37,5020           | "      | 39,147 |
| 3. | 147,3180 | "                | "         | 57,6840           | "      | 39,156 |

302,8425 g Chlorat verloren 118,5690 g Sauerstoff, d. i.  $\text{KCl} : \text{O} = 466,24 : 100$



Die Mittelzahl dieser beiden Versuchsreihen ergibt  $\text{KCl} = 466,19$ .

Das Verhältniss zwischen Ag und das solchermaassen bestimmte KCl erhält man, wie bei Marignac angegeben, indem die Stoffe in dem Verhältnisse, wie die Hypothese Prout's es fordert, abgewogen werden; der Ueberschuss an Silber wird alsdann durch Titrirung bestimmt.

Von den beiden Versuchsreihen war die eine drei Jahre vor der anderen angestellt; bei sämmtlichen Versuchen ist sowohl Silber als Chlorkalium benutzt, das auf verschiedenen Wegen dargestellt worden, doch sind die Versuche 9 und 10 in der Reihe II jeder für sich, die Summe von vier Versuchen mit Proben derselben Stoffe angestellt. Von den 16 Versuchen führen wir beispielsweise einzelne mit zum Vacuum reducirten Zahlen an:

|                                      |       | Chlorkalium | Silber   | Ueberschuss<br>an Silber<br>nach der<br>Zersetzung | Chlorkalium,<br>dem Silber-<br>überschuss<br>entsprechend | 100 Thle.<br>Silber<br>entsprechen:<br>Chlorkalium<br>Thln. |
|--------------------------------------|-------|-------------|----------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| I.                                   | 1.    | 7,450       | 10,7976  | 0,0169                                             | 0,0117                                                    | 69,105                                                      |
|                                      | 4.    | 7,450       | 10,79914 | 0,0182                                             | 0,0126                                                    | 69,104                                                      |
|                                      | 5.    | 7,450       | 10,8000  | 0,0189                                             | 0,0131                                                    | 69,102                                                      |
| II.                                  | 2.    | 1,98685     | 2,88028  | 0,0050                                             | 0,0034                                                    | 69,099                                                      |
|                                      | 10 a. | 3,84461     | 5,5734   | 0,0099                                             | 0,0069                                                    | 69,105                                                      |
|                                      | 10 b. | 4,19350     | 6,0792   | 0,0108                                             | 0,0074                                                    | 69,103                                                      |
|                                      | 10 c. | 5,18237     | 7,51267  | 0,0130                                             | 0,0090                                                    | 69,101                                                      |
|                                      | 10 d. | 3,59191     | 5,20700  | 0,0092                                             | 0,0064                                                    | 69,105                                                      |
| Aus allen Versuchen die Mittelzahl = |       |             |          |                                                    |                                                           | 69,103                                                      |

Hieraus erhält man  $\text{Ag} : \text{KCl} = 674,62 : 466,19$ .

Diese Zahl wurde durch andere Versuche, nach welchen das Atomgewicht des Silbers durch Vergleich zwischen der Zusammensetzung des Chlorsilbers mit der des Silberchlorats und anderen analogen Verhältnissen der Brom- und Jodverbindungen bestimmt wurde, bestätigt. Die Zusammensetzung des Chlorids, Bromids und Jodids wurde durch die Synthese derselben auf verschiedenen Wegen bestimmt, hinsichtlich der beiden letzten Verbindungen sowohl durch „vollständige“ als „partielle“ Synthesen.

Wir stellen die Versuche Stas' zu diesem Zwecke in folgender Uebersicht zusammen:



A. Das Atomgewicht des Silbers aus dem Verhältnisse  
Ag : AgCl abgeleitet.

I. Die Synthese des Chlorids.

a. Das Metall wurde durch Erhitzen in einem reinen und trockenen Chlorstrome verbrannt, wobei jedoch folgende Fehlerquellen sich ergaben:

1. Der Luftstrom vermag etwas Chlorsilber mit fortzureissen.
2. Das geschmolzene Chlorid kann etwas Chlor absorbiren, weshalb nach dem Wägen über das aufs Neue geschmolzene Chlorid ein Strom trockener Luft oder Kohlensäure hingeleitet wird.
3. Das Glas wird durch das Chlorid angegriffen, wodurch Chlorkalien gebildet werden, die sich im Chlorstrome verflüchtigen.

|    | Silber<br>im<br>Vacuum | Chlorsilber<br>in Kohlensäure<br>geschmolzen<br>(im Vacuum) | Chlorsilber<br>Proc. |
|----|------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1. | 91,462                 | 121,4993                                                    | 132,841              |
| 2. | 69,86735               | 92,8145                                                     | 132,843              |
| 3. | 101,519                | 134,8610                                                    | 132,843              |

b. Das Silber wurde in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung gefällt, indem luftförmiger Chlorwasserstoff zur Oberfläche der Auflösung hingeleitet wurde. Das Ganze wurde in demselben Kolben abgedampft, und das Chlorsilber in einem Chlorwasserstoffstrome, welcher später von der atmosphärischen Luft ausgetrieben wurde, geschmolzen.

4. 108,549 g Silber gaben 144,207 g Chlorsilber, d. i. 132,849 Proc. Chlorsilber  
 5. 399,651 „ „ „ 530,787 „ „ „ 132,846 „ „

c. Das Silber wurde, wie vorher, in Salpetersäure gelöst, mit einem kleinen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, und erst nach dem Trocknen in einem Chlorwasserstoffstrome, welcher zuletzt durch einen Luftstrom ersetzt wurde, geschmolzen. Das Waschwasser wurde unter Luftzutritt bis zur Trockne eingedampft, um das darin enthaltene Chlorid zu erhalten.

6. 99,9925 g Silber gaben 132,8382 g Chlorsilber, d. i. 132,848 Proc.



d. Die salpetersaure Lösung des Silbers wurde mit Chlorammonium gefällt. Der Niederschlag, wie im Versuche 6, gewaschen und geschmolzen.

7. 93,3175 g Silber gaben 130,602 g Chlorsilber, d. i. 132,8417 Proc.

Die Mittelzahl sämtlicher Synthesen ist  $\text{Ag} : \text{Cl} = 100 : 32,8445$ , da indessen im Versuche 6 keine Quelle zur Gewichtszunahme sich findet, setzt Stas dies Verhältniss als  $100 : 32,850$ .

## II. Die Analyse des Chlorats.

Die Heftigkeit, womit die Zersetzung des Silberchlorats in der Wärme vor sich geht, machte eine „vollständige“ Analyse unmöglich. Schon Marignac hatte die Analyse dieses Salzes durch Erwärmung versucht, erreichte aber niemals, dasselbe ganz frei von Chlorsilber darzustellen. Bei Auflösung des krystallisirten Chlorats zeigte sich dies durch eine Trübung der Flüssigkeit. Er unternahm aus dem Grunde eine „Differenzanalyse“ auf nassem Wege, indem das Salz durch schweflige Säure zu Chlorid reducirt wurde. Behufs Vermeidung der Zersetzung, welche das Salz beim Eindampfen erleidet, die von der reducirenden Wirkung des organischen Staubes der Luft herrührt, wurde diese Eindampfung in einem Luftstrome ausgeführt, der über glühendes Kupferoxyd geleitet war. Das Salz wurde in Wasser gelöst und bei  $0^{\circ}$  durch eine, dieselbe Temperatur haltende, gesättigte Auflösung von schwefliger Säure reducirt, durch Umschüttelung in der Wärme (wegen der bedeutenden Mengen geschah dies in einer besonderen Maschine) wurde die Flüssigkeit geklärt, wonach der Niederschlag einer sehr beschwerlichen aber sorgfältigen Auswaschung unterworfen wurde.

1. 138,7890 g Chlorat gaben 103,9795 g Chlorid, d. i.  $\text{AgCl} = 896,12$

2. 259,5287 „ „ „ 194,4435 „ „ „  $\text{AgCl} = 896,39$

Die Mittelzahl hiervon ist  $\text{AgCl} = 896,25$ , die in Verbindung mit der gefundenen Relation  $\text{Ag} : \text{Cl}$  ergiebt  $\text{Ag} = 674,633$  und gleichzeitig  $\text{Cl} = 221,617$ . (Vergl. S. 65 bis 66.)

B. Ag aus dem Verhältnisse  $\text{Ag} : \text{Br}$  bestimmt.

### I. Die Synthese des Bromids.

Es wurden sowohl eine Differenzsynthese (1), als vier Additions- und vollständige Synthesen ausgeführt. Das Mittelresultat der letzteren findet man in (2) und (3) in der Weise, dass (2) das Verhältniss  $\text{Ag} : \text{Br}$  aus den angewendeten Brom- und Silbermengen berechnet, angiebt; in (3) dasselbe Verhältniss aus den



Mengen des angewendeten Silbers und des erhaltenen Bromids berechnet, angegeben wird (siehe übrigens unter Br).

$$1. \text{ Ag : Br} = 100 : 74,083$$

$$2. \text{ Ag : Br} = 100 : 74,086$$

$$3. \text{ Ag : Br} = 100 : 74,805$$

Die Mittelzahl ist  $\text{Ag : Br} = 100 : 74,0832$ .

## II. Die Analyse des Bromats (siehe unter Br).

Zwei Differenzanalysen, die wie die entsprechenden Versuche bezüglich des Chlorats ausgeführt waren, ergaben die Mittelzahl  $\text{AgBr} = 1174,53$ , welche in Verbindung mit der bekannten Zusammensetzung des Bromids  $\text{Ag} = 674,70$ , und zugleich  $\text{Br} = 499,83$  ergibt.

## C. Bestimmung des Ag durch das Verhältniss $\text{Ag : J}$ (siehe unter J).

### I. Die Synthese des Jodids.

Aus dem Verhältnisse zwischen dem zur Synthese verwendeten Silber und dem erhaltenen Jodide wird erhalten:

$$\text{Ag : J} = 100 : 117,5325.$$

Aus dem Verhältnisse zwischen beiden der angewendeten Bestandtheile, als Durchschnitt von 6 Versuchen:

$$\text{Ag : J} = 117,5371$$

und endlich aus dem Verhältnisse zwischen dem angewendeten Jod und dem gebildeten Jodsilber als Durchschnitt von 5 Versuchen:

$$\text{Ag : J} = 100 : 117,5335.$$

Die Mittelzahl dieser 3 Zahlen giebt:

$$\text{Ag : J} = 100 : 117,534.$$

## II. Die Analyse des Jodats wurde sowohl partiell, als vollständig ausgeführt.

Eine Differenzanalyse, in Folge welcher das Salz zu Jodid durch schweflige Säure reducirt wurde, ergab als Verhältniss zwischen dem erhaltenen Jodsilber und dem abgegebenen Sauerstoffe:

$$\text{AgJ} = 1467,19,$$

während zwei übereinstimmende vollständige Analysen durch Zersetzung des Jodats in der Wärme und Wägung, sowohl des zurückgebliebenen Jodsilbers als des freigewordenen Sauerstoffes, nach Absorption desselben durch Kupfer ergaben:

$$1. \text{ AgJ} = 1467,201$$

$$2. \text{ AgJ} = 1467,440.$$



Die Mittelzahl wird  $\text{AgJ} = 1467,277$ , welche in Verbindung mit dem Resultate der Synthese des Jodsilbers  $\text{Ag} = 674,53$ , und  $\text{J} = 792,67$  ergibt.

D. Schliesslich wurde das Atomgewicht des Silbers auch durch Vergleich zwischen der Zusammensetzung des Sulfids und des Sulfats bestimmt.

I. Die Synthese des Schwefelsilbers wurde durch Erhitzung des metallischen Silbers zur Rothgluth, theils in einem Strome von Schwefeldampf, theils in Schwefelwasserstoff, ausgeführt.

In beiden Fällen wurde der Ueberschuss an Schwefel durch einen Strom reiner, trockener Kohlensäure ausgetrieben. Wegen fremder Beimengungen in der Kohlensäure war es überaus schwierig, einer jeglichen Spur der Oxydation des Schwefels zu entgehen.

|    | Silber   |           | Schwefelsilber |           | 100 Thle. Silber<br>geben:<br>Schwefelsilber<br>Thle. |
|----|----------|-----------|----------------|-----------|-------------------------------------------------------|
|    | in Luft  | im Vacuum | in Luft        | im Vacuum |                                                       |
| 1. | 59,425   | 59,4225   | 68,247         | 68,24825  | 114,854                                               |
| 2. | 104,143  | 104,1390  | 119,606        | 119,6078  | 114,853                                               |
| 3. | 191,917  | 191,9094  | 220,412        | 220,4158  | 114,854                                               |
| 4. | 150,0058 | 150,000   | 172,291        | 172,276   | 114,851                                               |
| 5. | 249,061  | 249,076   | 286,044        | 286,061   | 114,849                                               |

Das Mittelresultat ist  $\text{Ag}_2 : \text{Ag}_2\text{S} = 100 : 114,8522$ .

II. Die Zusammensetzung des Sulfats wurde durch die Reduction desselben zu metallischem Silber mittelst Wasserstoffes bestimmt, Struve hatte dieselbe Methode benutzt (s. S. 154). Versuch 1. und 2. wurden mit Sulfat aus Silbernitrat durch Schwefelsäure gefällt, 3. und 4. mit einem Salze direct durch Lösung des Silbers in Schwefelsäure erhalten, 5. und 6. mit einem durch Lösung des Silbers in Schwefelsäure gewonnenen, aber umkrystallisirten Salze angestellt:



|    | Sulfat                 |                    | Silber                 |                    | Silber<br>Proc. |
|----|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|-----------------|
|    | scheinbares<br>Gewicht | reelles<br>Gewicht | scheinbares<br>Gewicht | reelles<br>Gewicht |                 |
| 1. | 72,141                 | 72,137             | 49,922                 | 49,919             | 69,200          |
| 2. | 60,2545                | 60,251             | 41,6945                | 41,692             | 69,197          |
| 3. | 81,028                 | 81,023             | 56,074                 | 56,071             | 69,204          |
| 4. | 83,120                 | 83,115             | 57,5265                | 57,523             | 69,209          |
| 5. | 55,7195                | 55,716             | 38,5615                | 38,5595            | 69,207          |
| 6. | 63,926                 | 63,922             | 44,238                 | 44,2355            | 69,202          |

woraus die Mittelzahl  $\text{Ag}_2\text{SO}_4:\text{Ag}_2 = 100:69,203 = 144,500:100$  sich ergibt. Aus diesen beiden Verhältnissen wird durch eine einfache Berechnung  $\text{Ag} = 674,59$  und  $\text{S} = 200,381$  erhalten.

Die solchergestalt auf fünf verschiedenen Wegen erhaltenen Werthe für Ag ergeben als Mittelzahl  $\text{Ag} = 674,61$ , oder mit  $\text{H} = 1$ ,  $\text{Ag} = 107,67$ , welches wir im Folgenden als das Atomgewicht des Silbers betrachten werden.

Die vollständige Uebereinstimmung der Bestimmungen von Stas, sowohl unter sich, als mit mehreren der Zahlen Marignac's, möchte wohl dafür bürgen, dass wir uns der Wahrheit überaus genähert; die vollständige Wahrheit erreicht zu haben, dürfen wir noch nicht behaupten, indem die Fehlerquellen, obschon bedeutend reducirt, bis jetzt nicht vollständig eliminirt sind, was Stas auch selbst mehrfach in seinen Abhandlungen andeutet.

Es hat sich auch in der That erwiesen, dass trotz aller Mühe, die Stas darauf verwendete, ein vollständig reines Silberpräparat zu erhalten, doch ein Umstand seiner Aufmerksamkeit entgangen war. Dumas<sup>1)</sup> zeigte, dass man eine vollständige Garantie für die Reinheit des Silbers erst dann haben kann, wenn das Silber im Vacuum fast bis zur Rothgluth erhitzt worden war. Metallisches Silber, wie Stas und Marignac es benutzten, mit Borax und Salpeter geschmolzen, nimmt hierbei Sauerstoff auf, der auch nach dem Erkalten gebunden gehalten wird (entweder als freier Sauerstoff oder vielleicht eher als Silberoxyd) und welcher erst nach Erhitzen im Vacuum abgegeben wird. Die in den Versuchen angeführten Gewichtsmengen des Silbers mussten in der Weise erst eine Correction erleiden, indem diese in der Wirklichkeit kleiner sind als angegeben wird. Da dies indess auf die Zahlen des KCl, AgCl, AgBr, AgJ keine Einwirkung hat, muss der Werth des Ag aus den Verhältnissen  $\text{Ag}:\text{KCl}$ ,  $\text{Ag}:\text{AgCl}$  u. s. w.,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1878, LXXXVI, 65.



etwas kleiner als die gefundenen werden. Wir sind jedoch nicht im Stande, diese Verminderung angeben zu können, weil die im Silber enthaltene Sauerstoffmenge, je nach den Umständen, unter welchen es geschmolzen wurde, etwas variirt. In einem Versuche wurde von 1 kg geschmolzenem Silber in der Weise durch Erhitzen bis 500° im Vacuum, 57 ccm = 82 mg Sauerstoff, in einem anderen gar 158 ccm = 226 mg abgegeben. Aus derart verschiedenen Zahlen lässt sich natürlicherweise keine Mittelzahl bilden, und eine Correction der Stas'schen Zahlen einführen zu wollen, hiesse nur das classische Werk desselben verderben, ohne Garantie dafür erhalten zu haben, der Wahrheit näher gekommen zu sein. Die gebrochene Form, welche die Curven der Stas'schen Versuche bisweilen annehmen, kann man wohl darin begründet finden, dass er niemals, bei den verschiedenen Versuchen derselben Reihe, Stoffe von einer und derselben Darstellung benutzt hat, oder jedenfalls vom einen Stoffe mehrere Proben einer Darstellung mit Proben verschiedener Darstellung des anderen Stoffes combinirt hat. Diejenige Abweichung, welche in der Weise zwischen diesen Proben bestehen kann, wird sich alsdann in der Abweichung der Fehlercurve von der ideellen Form kundgeben.

### Ba. Baryum.

Behufs Bestimmung des Atomgewichts desselben hat man zwei Wege eingeschlagen, theils die Bestimmung der Chlormenge im Chlorbaryum durch Hülfe des Silbers, theils Wägung der Menge von Baryumsulfat, welches ein anderes Baryumsalz geben kann. Beide Methoden bieten grosse Vorthelle dar, weil sie mit grosser Leichtigkeit und Genauigkeit auszuführen sind, beide aber haben auch grosse Mängel, indem das Chlorbaryum zum Theil die bei den Chloriden der schweren Metalle so stark hervortretende Neigung, basisches Chlorid zu bilden, zeigt, und das Baryumsulfat, unter besonderen Umständen gefällt, oft eine Neigung besitzt, andere Salze mit niederzureissen. Wir führen hier eine Zusammenstellung von Berthollet in den Mémoires d'Arcueil II., über die früheren Analysen der Zusammensetzung des Baryumsulfats an.

|                     | Thenard | Val. Rose | Richter | Bucholz | Berthier | Thenard<br>und<br>Berthollet |
|---------------------|---------|-----------|---------|---------|----------|------------------------------|
| BaO, Proc.          | 74,82   | 69,09     | 67,56   | 67,77   | 67       | 67,70                        |
| SO <sub>3</sub> , „ | 25,18   | 30,91     | 32,44   | 32,23   | 33       | 32,30                        |

Berzelius<sup>1)</sup> benutzte bei seinen frühesten Versuchen die Analyse des Baryumcarbonats. Er fällte reines umkrystallisirtes Baryumnitrat

<sup>1)</sup> Gilbert's Annalen N. F. VII, 267.



mit Ammoniumcarbonat und glühte das Salz, nach vollständiger Auswaschung, stark in einem Platintiegel. Indem er nun dies Salz in einem gewogenen Apparate mit einer schwachen Säure behandelte, so dass die Kohlensäure durch ein Chlorcalciumrohr entwich, konnte der hierdurch entstehende Gewichtsverlust ihm die procentische Zusammensetzung des Salzes ermitteln.

1. 10 g Baryumcarbonat gaben mit schwacher Schwefelsäure ab 2,11 g Kohlensäure und 11,866 g Sulfat
2. 5 g „ gaben mit schwacher Schwefelsäure ab 1,08 g Kohlensäure und 5,92 g Sulfat
3. 10 g „ gaben mit schwacher Chlorwasserstoffsäure ab 2,165 g Kohlensäure und 11,82 g Sulfat
4. 10 g „ gaben mit schwacher Chlorwasserstoffsäure ab 2,165 g Kohlensäure und 11,86 g Sulfat
5. 10 g „ gaben mit Schwefelsäure 11,89 g Sulfat
6. 10 g „ gaben mit Chlorwasserstoffsäure u. folgender Fällung mit Schwefelsäure 11,9 g Sulfat.

Im Versuche 1. zeigte sich, nachdem die Masse in einem Platintiegel mit etwas Schwefelsäure behufs des Eindampfens wieder gemischt wurde, noch ein schwaches Aufbrausen von zurückgebliebener Kohlensäure. Man konnte also ungefähr annehmen 21,6 Proc. Kohlensäure und 78,4 Proc. Baryt, und von der in den sechs Versuchen erhaltenen Menge des Baryumsulfats ergab sich die Zusammensetzung desselben 33,9 Proc. Schwefelsäure und 66,1 Proc. Baryt. Ferner ergaben 10 g Baryumcarbonat durch Lösung in Chlorwasserstoffsäure und Eindampfen zur Trockne in zwei Versuchen genau 10,56 g Chlorid. Die Anschauungen Berzelius' bezüglich der Zusammensetzung der Säuren veranlassten ihn, aus den ersten Versuchen im Baryt 10,46 Proc. Sauerstoff anzunehmen (die Schwefelsäure war bestimmt 60,87 Proc. Sauerstoff zu enthalten), während 100 Thle. Chlorwasserstoffsäure eine Basenmenge mit 30,49 Thln. Sauerstoff sättigt, und deshalb im Baryt 10,575 Proc. Sauerstoff ergeben würde. Diese Nichtübereinstimmung brachte ihn dazu, neue Versuche über die Zusammensetzung des Chlorsilbers zu machen, die unter „Ag“ besprochen sind. Diese ergaben  $\text{Cl} = \frac{1}{4} \text{MuO}_4 = 221,325$ , so dass das Baryt in Folge des Verhältnisses zwischen Chlorbaryum und Chlorsilber (die aus 10 g Baryumcarbonat erhaltenen 10,56 g Chlorbaryum gaben 14,55 g Chlorsilber) als aus 89,529 Proc. Baryum und 10,471 Proc. Sauerstoff bestehend, erhalten wurde, übereinstimmend mit dem aus dem Sulfate erhaltenen Resultate. Der Mittelwerth 10,465 Proc. Sauerstoff gab ihm  $\text{Ba} = 855,29$ <sup>1)</sup>. Die genannte Analyse des Chlorids ergiebt mit der Berechnung  $\text{Ag} = 674,61$  und  $\text{Cl} = 221,62$   $\text{Ba} = 857,68$ .

<sup>1)</sup> Lehrbuch 5. Aufl., III.



Bei Prüfung der Richtigkeit der Angabe Thomson's<sup>1)</sup>, dass eine Lösung von 13,25 Thln. Chlorbaryum und 11 Thln. Kaliumsulfat einander vollständig, unter Ausfällung von 14,75 Thln. Baryumsulfat, zersetzen, während das Filtrat bei Eindampfung 9,5 Thln. Chlorkalium zurücklässt, fand Turner<sup>2)</sup>, dass das unter den von Thomson angegebenen Umständen gefällte Baryumsulfat stets Kaliumsulfat, welches sich bis auf 1 Proc. des Gewichts des Niederschlages belaufen kann, enthält. Indem er sorgfältig gereinigtes Chlorbaryum anwendete, erhielt er durch Fällung mit Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen der Masse im Durchschnitt 112,19 Proc. Baryumsulfat. Durch Aufsammung und Auswaschen des Niederschlages auf einem Filter erhielt er stets etwas weniger (112,08, 112,12 Proc.), indem das saure Filtrat einen Theil des Salzes in Lösung enthielt, woraus es dann durch Eindampfung zu erhalten war. Durch Zersetzung mit Silbersalz erhielt er als das am meisten wahrscheinliche Verhältniss: 100 Thle. Chlorbaryum geben 137,63 Thle. Chlorsilber. Diese beiden Versuchsreihen ergeben stark abweichende Zahlen, denn aus dem Sulfate erhalten wir

$$\frac{100}{112,19} = \frac{\text{BaCl}_2}{\text{BaSO}_4} \text{ oder } \frac{100}{12,19} = \frac{\text{BaCl}_2}{\text{SO}_4 - \text{Cl}_2}, \text{ und } S = 200,38,$$

Cl = 221,62 ergeben dann Ba = 845,94, während die Fällung mit Silbersalz Ba = 859,15 ergiebt.

Pelouze<sup>3)</sup> fand durch unvollständiges Füllen des Chlorides mit einer Lösung einer abgewogenen Menge Silbers, nebst vollständigem Ausfällen mit einer titrirten Silberauflösung, dass:

- |    |                      |                 |          |               |
|----|----------------------|-----------------|----------|---------------|
| 1. | 3,860 g Chlorbaryum  | 4,002 g Silber  | fordern  | (Ba = 857,94) |
| 2. | 5,790 „              | 6,003 „         | „        | (Ba = 857,94) |
| 3. | 2,895 „              | 3,001 „         | „        | (Ba = 858,16) |
|    | 12,545 g Chlorbaryum | 13,006 g Silber | fordern. | (a)           |

Die in Parenthese stehenden Zahlen sind von Pelouze für Ag = 674,50, Cl = 221,60 berechnet. Wie gewöhnlich berechnen wir mit den nun geltenden Zahlen aus (a) Ba = 858,174.

In Folge einer Angabe von Struve<sup>4)</sup>, welcher jedoch nicht Auskunft über die Einzelheiten, weder der angewendeten Methoden, noch hinsichtlich der Darstellung oder Reinheitsgrade der benutzten Stoffe, giebt, sollten:

9,187 g Chlorbaryum 10,2983 g d. i. 112,091 Proc. Baryumsulfat geben,  
 8,032 „ „ 9,0045 „ „ 112,0964 „ „ „

folglich etwas weniger, als sowohl Turner wie Berzelius erhalten haben.

<sup>1)</sup> First principles I, 267. — <sup>2)</sup> Phil. Trans. 1829, p. 291. — <sup>3)</sup> Compt. rend. XX, 1051. — <sup>4)</sup> Öfvers. Vetensk. Acad. Förh. 1849, p. 164.



Als Marignac im Jahre 1849 das Ce durch Analyse des Ceriumsulfats bestimmte, nahm er gleichzeitig einige Analysen des Chlorbaryums nach derselben Methode wie Pelouze<sup>1)</sup> vor. Das bei den Versuchen A. angewendete Chlorbaryum war durch Umkrystallisierung der Handelswaare gewonnen, zu den Versuchen B. dasselbe Salz, das jedoch nach dem Schmelzen in kochendem Wasser gelöst, mit einem Kohlensäurestrom behandelt, filtrirt und krystallisirt war, zu den Versuchen C. das bei B. benutzte Salz nach Waschen mit Alkohol und Umkrystallisierung, und endlich zu den Versuchen D. das bei C. angewendete, mit Alkohol gewaschene Product.

|    | Silber<br>g                            | Chlorbaryum<br>g                       | Chlorbaryum<br>Proc.                   | Durchschnitt |
|----|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------|
| A. | { 3,4445<br>3,7480<br>6,3446           | { 3,3190<br>3,6110<br>6,1140           | { 96,356<br>96,345<br>96,362           | . . . 96,354 |
| B. | { 4,3360<br>4,8390                     | { 4,1780<br>4,6625                     | { 96,356<br>96,352                     | . . . 96,354 |
| C. | { 6,9200<br>5,6230                     | { 6,6680<br>5,4185                     | { 96,358<br>96,363                     | . . . 96,360 |
| D. | { 5,8435<br>8,5750<br>4,8225<br>6,8460 | { 5,6300<br>8,2650<br>4,6470<br>6,5980 | { 96,346<br>96,384<br>96,361<br>96,777 | . . . 96,367 |

Diejenigen Abweichungen, die sich innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe zeigen, rühren nach Marignac daher, dass das Salz nicht in der behufs der Wägung mehr bequemen geschmolzenen Form angewendet werden konnte. Die beiden letzten Reihen C. und D., die mit dem reinsten Salze angestellt sind, und in Folge welcher 100 Thle. Silber 96,365 Thle. Chlorbaryum fordern, benutzte Marignac zur Berechnung des Ba = 856,777.

Einige Versuche, welche von Salvétat<sup>2)</sup> durch Zersetzung des Baryumcarbonats mit Kieselsäure in der Hitze angestellt waren, hatten nur Ba = 850,00 (68,0<sub>0</sub> = 8) gegeben, nach Dumas wahrscheinlich wegen des Wassergehalts des Carbonats, welcher sich nicht aus dem durch das Erglühen entstandenen Gewichtsverlust berechnen lässt.

Die Analysen des Chlorbaryums von Dumas gaben Zahlen, die auf beiden Seiten des Ba = 855,00 (68,5<sub>0</sub> = 8) liegen, und dies betrachtet er deshalb als das eigentliche Atomgewicht. Er führt drei Versuchsreihen mit Chlorbaryum verschiedener Darstellung aus. Zur ersten wird das Baryumnitrat, welches durch wiederholte Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure vollständig zu Chlorid umgebildet wird, verwendet.

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3] XXVII, 214. — <sup>2)</sup> Ebend. LV, 137.



Das eingedampfte Salz wurde mehrere Male mit kochender Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, um die vielleicht vorhandenen fremden Chloride aufzulösen. Schliesslich wurde das Chlorid im Platinschiffchen, in einem Chlorwasserstoffstrome bei Rothgluthhitze, die einige Stunden andauerte, geschmolzen. Die Versuchsreihe II. wurde mit Chlorid der Kuhlmann'schen Fabrik ausgeführt. Das Chlorid wurde durch Schwefelbaryum vom Blei befreit, zur Trockne eingedampft, zum wieder aufgelösten Reste Barytwasser im Ueberschusse zugesetzt, und wieder zur Trockne eingedampft, darauf wurde mit Wasser ausgezogen, filtrirt und mit Chlorwasserstoffsäure gefällt; das gefällte Chlorid wurde mehrfach umkrystallisirt und alsdann im Chlorwasserstoffstrome geschmolzen. Zur III. Versuchsreihe wurde ein Chlorid angewendet, das aus dem zu den Versuchen Salvétat's angewendeten Baryumcarbonat dargestellt war, dies wurde auch im Chlorwasserstoffstrome geschmolzen. Führen wir wegen der ziemlich grossen Unterschiede des specifischen Gewichts des Chlorbaryums (3,8) und des des Silbers (10,5) eine Correction der an der Luft vorgenommenen Wägung an, so erhalten wir nach Dumas:

|          | Chlorbaryum    |                             | Silber         |              | Ba<br>(Dumas) |
|----------|----------------|-----------------------------|----------------|--------------|---------------|
|          | an der<br>Luft | im Vacuum                   | an der<br>Luft | im Vacuum    |               |
| I. 1.    | 1,7588         | 1,7579                      | 1,8260         | 1,8250       | 68,50         |
| 2.       | 3,8420         | 3,8407                      | 3,9880         | 3,9876       | 68,54         |
| 3.       | 2,1585         | 2,1578                      | 2,2405         | 2,2403       | 68,54         |
| 4.       | 4,0162         | 4,0148                      | 4,1680         | 4,1676       | 68,56         |
|          |                | 11,7712 g BaCl <sub>2</sub> |                | 12,1813 g Ag |               |
| II. 5.   | 1,6625         | 1,6621                      | 1,7270         | 1,7268       | 68,47         |
| 6.       | 2,4987         | 2,4979                      | 2,5946         | 2,5943       | 68,50         |
| 7.       | 3,4468         | 3,4457                      | 3,5790         | 3,5786       | 68,51         |
| 8.       | 4,0822         | 4,0808                      | 4,2395         | 4,2391       | 68,49         |
| 9.       | 4,2062         | 4,2048                      | 4,3683         | 4,3679       | 68,49         |
| 10.      | 4,4564         | 4,4549                      | 4,6290         | 4,6286       | 68,49         |
| 11.      | 8,6975         | 8,6949                      | 9,0310         | 9,0301       | 68,51         |
|          |                | 29,0411                     |                | 30,1654      |               |
| III. 12. | 2,2957         | 2,2949                      | 2,3835         | 2,3833       | 68,52         |
| 13.      | 4,1372         | 4,1358                      | 4,2930         | 4,2926       | 68,58         |
| 14.      | 4,2662         | 4,2648                      | 4,4300         | 4,4296       | 68,50         |
| 15.      | 4,4764         | 4,4749                      | 4,6470         | 4,6466       | 68,53         |
| 16.      | 5,6397         | 5,6378                      | 5,8520         | 5,8514       | 68,52         |
|          |                | 20,8082                     |                | 21,6035      |               |



Die Uebereinstimmung, welche anscheinend zwischen den unter Ba (Dumas) aufgeführten Zahlen, die von Dumas ohne Correction für Wägung an der Luft mit  $O = 8$ ,  $Ag = 108$ ,  $Cl = 35,5$  berechnet sind, besteht, schwindet, wenn wir das Atomgewicht aus den für jede Versuchsreihe addirten corrigirten Gewichtsmengen berechnen, alsdann erhalten wir mit  $Ag = 674,61$ ,  $Cl = 221,62$ : aus I.  $Ba = 860,57$ , aus II.  $Ba = 855,60$  und aus III.  $Ba = 856,32$ . Die Curve der Versuchsreihe II. scheint in hohem Grade das Vorhandensein des basischen Chlorids, welches das Atomgewicht für Ba als zu hoch angiebt, anzudeuten.

Die Schwierigkeiten, welche die Anwendung des wasserfreien Chlorbaryums mit sich führte, bewogen Marignac<sup>1)</sup> bei seinen späteren Versuchen, das krystallisirte Chlorbaryum anzuwenden; nach mehrfacher Umkrystallisirung des Salzes wurde es in Wasser gelöst, und durch luftförmiges Chlorwasserstoff gefällt. Die Krystalle wurden abgeträufelt, gepresst, und an der Luft bis zum constanten Gewichte getrocknet.

I. 4,419 g Silber wurden in einer Flasche in reiner Salpetersäure gelöst, worauf genau 5 g des krystallisirten Salzes ( $Ba Cl_2, 2 aq.$ ) hinzugesetzt wurde, und in der geklärten Flüssigkeit der Ueberschuss an Chlor genau durch Titrirung mit einer Silberlösung ausgefällt. 5 g krystallisirtes Chlorbaryum fordern alsdann:

1. 4,4205 g Silber
2. 4,4195 „ „
3. 4,4210 „ „

II. 5 g des krystallisirten Chlorids, welches erst zur Rothgluth erwärmt und alsdann nach der Abkühlung über Schwefelsäure gewogen wurde, wurde gelöst und in der oben angeführten Weise behandelt, wodurch sich folgendes Resultat ergab:

1. 4,4195 g Silber
2. 4,4200 „ „
3. 4,4215 „ „

bei dieser Erwärmung ist folglich kein Chlor dem Chloride entwichen.

III. 10 g des krystallisirten Salzes wurden ebenfalls bis zur Rothgluth in einem grossen Platintiegel erhitzt, nach der Abkühlung gewogen im Tiegel, in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure im geringen Ueberschusse gefällt. Der mittelst Decantation gewaschene Niederschlag wurde getrocknet und geglüht. Nach dem Wägen wurde derselbe mit wenig concentrirter Salpetersäure angefeuchtet, geglüht und wiederum gewogen. Das Waschwasser ergab kaum 1 mg Eindampfungsrückstand. Es wurde erhalten:

---

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. S. 106 nach Bibl. univ. 1858.



1. 9,543 g Baryumsulfat
2. 9,544 „ „
3. 9,542 „ „

Bei Verdoppelung der Mittelzahl der in I. und II. gefundenen Silbermengen und Vergleich mit dem in III. gefundenen Sulfat giebt mit  $\text{Ag} = 674,61$ ,  $\text{S} = 200,38$ , aus  $\text{Ag}_2 : \text{BaSO}_4 = 8,8406 : 9,543$ ,  $\text{Ba} = 855,05$ , wogegen die Berechnung der drei Versuchsreihen für sich die sehr abweichenden Zahlen: 1.  $\text{Ba} = 857,88$ ; 2.  $\text{Ba} = 857,87$  und 3.  $\text{Ba} = 824,09$  ergeben.

Nach der Berechnung Marignac's beim Vergleich der beiden ersten Reihen mit der dritten, mit  $\text{Ag} = 108$ ,  $\text{S} = 16$ ,  $\text{Cl} = 35,5$  wird die erhaltene Aequivalentzahl etwas grösser als 68,5. Dieser kleine Ueberschuss meint er, hängt von dem Umstande ab, dass bei Fällung des Chlorbaryums mit Silber immer etwas Chlorbaryum im Chlorsilber verbleibt. Es scheint jedoch, dass er diese Fehlerquelle auf ein Minimum reducirt hat, wohingegen dieselbe einen Einfluss auf die abweichenden Resultate der früheren Versuche wohl gehabt haben könnte. Durch den von Marignac angewendeten gegenseitigen Vergleich der verschiedenen Versuchsreihen entgeht man zwar den möglichen Fehlern in der Zusammensetzung des Chlorbaryums; wegen der starken Divergenz der meisten übrigen Bestimmungen, können wir jedoch nicht den hieraus abgeleiteten Werth  $\text{Ba} = 855,05$  als absolut endgültiges Resultat ansehen, sondern müssen die Frage von dem Atomgewichte des Baryums als eine noch offene betrachten.

### Br. Brom.

Der Entdecker des Broms, Balard<sup>1)</sup>, bestimmte im Jahre 1826 das Atomgewicht desselben, theils durch Zersetzung des Bromkaliums mit Schwefelsäure, theils durch Reduction des Bromsilbers mit Zinkspänen und schwacher Schwefelsäure. Wir berechnen mit den nun geltenden Atomgewichten alsdann:

1,27 g Bromkalium gab 0,973 g Kaliumsulfat;  $\text{Br} = 466,96$ .

Das Bromsilber liess durch Reduction zurück 58,9 Proc. Silber;  $\text{Br} = 470,70$ .

In demselben Jahre giebt Liebig<sup>2)</sup> an, aus 2,251 g Bromkalium durch Fällung mit Silberlösung 1,041 g Bromsilber erhalten zu haben, was ja offenbar auf einem Druck- oder Schreibfehler beruhen muss. Die Zahl 4,041 g giebt  $\text{Br} = 470,5$ .

Berzelius hegte den Verdacht, dass die von Liebig und Balard angewendeten Bromverbindungen chlorhaltig gewesen seien. Er

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. XXXII, 337. — <sup>2)</sup> Schweigger-Seidel's Jahrb. 1826, III, 106.



suchte sich reines Bromsilber zu verschaffen, indem er das Brom theils mit Ammonium, theils mit Zink sättigte, diese Bromide partiell mit verdünnter Silberlösung fällte, um das möglicherweise anwesende Chlor zuerst auszufällen. Schliesslich, nach Filtriren, wurde „reines Bromsilber“ ausgefällt. Dass gerade das Chlorsilber zuletzt ausgefällt wird, wusste man damals nicht. Wenn Berzelius nun aber doch eine viel bessere Zahl erhielt, als seine Vorgänger, so ist der Grund darin zu suchen, dass er das Brom zuerst mehrere Male mit Wasser reinigte; das Chlor wurde dadurch zum grössten Theile entfernt. Letzteres wurde ferner durch Erhitzung im Chlorstrome zu Chlorsilber umgebildet, wodurch man das Verhältniss Br:Cl erhielt:

|          |            |       |         |             |
|----------|------------|-------|---------|-------------|
| 7,202 g  | Bromsilber | gaben | 5,546 g | Chlorsilber |
| 7,8805 g | „          | „     | 6,069 g | „           |

Ag = 674,61 und Cl = 221,62 ergiebt hieraus das Br = 489,18, während Berzelius mit den damals geltenden Atomgewichten des Ag und Cl, Br = 489,17 erhielt<sup>1)</sup>.

Marignac<sup>2)</sup> wies indess nach, dass das von Berzelius benutzte Bromid auch nicht frei von Gehalt an Chlor gewesen; es gelang ihm dagegen, ein reines Brompräparat zu erhalten, indem er Kaliumbromat darstellte, das durch wiederholtes Umkrystallisiren von seinem Gehalte, sowohl an Chlor als an Jod vollständig befreit war, so dass das Product der dritten, vierten und fünften Umkrystallisirung, ein gleiches Resultat bei den damit angestellten Versuchen ergab. Durch Glühen wurde das Kaliumbromat zu Bromkalium reducirt. Es wurde jedoch hierbei beobachtet, dass der reducirte Rest oftmals alkalischer Reaction war, indem etwas Brom abgegeben, und dadurch der beobachtete Gewichtsverlust zu gross wurde. Die Berechnung ergiebt auch eine starke Schwankung der Resultate der einzelnen Versuche, so dass man auf diesem Wege nicht zu einer genauen Bestimmung des Atomgewichts, wie dies hinsichtlich des Kaliumchlorats der Fall war, gelangen kann. Das erhaltene Bromkalium aber wurde zur Zersetzung mit Silbersalz angewendet, indem theils bestimmt wurde, wie viel Bromsilber man aus einer abgewogenen Menge metallischen Silbers erhielt, theils wie viel Silber zur Fällung eines gegebenen Gewichts des Bromkaliums erfordert wird. Die in der ersten Versuchsreihe beobachteten Grössen sind:

|    |         |        |       |          |            |
|----|---------|--------|-------|----------|------------|
| 1. | 25,00 g | Silber | geben | 43,518 g | Bromsilber |
| 2. | 20,12 „ | „      | „     | 35,020 „ | „          |
| 3. | 15,00 „ | „      | „     | 26,110 „ | „          |

---

Summe: 60,12 g Silber geben 104,648 g Bromsilber.

---

<sup>1)</sup> Kgl. Vetensk. Acad. Handl. 1828. — <sup>2)</sup> Berzelius, Jahresber. XXIV, 72 und Berzelius, Lehrb. 5. Aufl., III, 1194 nach Bibl. univ. de Genève 1858. Sebelien, Atomgewichte.



Hieraus wird einfach mit  $\text{Ag} = 674,61$  erhalten  $\text{Br} = 499,65$ . Die im Vacuum reducirten Gewichte würden mit  $D_{\text{Ag}} = 10,5$  und  $D_{\text{Br}} = 6,4$ ,

60,126 g Silber geben 104,662 g Bromsilber,

ergeben, woraus sich, nur wenig von Obenstehendem verschieden,  $\text{Br} = 499,69$  ergibt.

Die andere Reihe der Bestimmungen wurde durch unvollständige Fällung mit gewogenem Silber, und Zuendebringung derselben mittelst Titrirung ausgeführt:

|    | Angewandtes Silber |           | Angewandtes Bromkalium |           | Ag : KBr<br>(nach den direct<br>beobachteten<br>Zahlen) |
|----|--------------------|-----------|------------------------|-----------|---------------------------------------------------------|
|    | an der Luft        | im Vacuum | an der Luft            | im Vacuum |                                                         |
| 1. | 2,131              | 2,131     | 2,351                  | 2,352     | 100 : 110,32                                            |
| 2. | 2,559              | 2,559     | 2,823                  | 2,824     | 100 : 110,32                                            |
| 3. | 2,447              | 2,447     | 2,700                  | 2,701     | 100 : 110,34                                            |
| 4. | 3,025              | 3,025     | 3,336                  | 2,338     | 100 : 110,28                                            |
| 5. | 3,946              | 3,946     | 4,353                  | 4,355     | 100 : 110,315                                           |
| 6. | 11,569             | 11,570    | 12,763                 | 12,769    | 100 : 110,32                                            |
| 7. | 20,120             | 20,122    | 22,191                 | 22,202    | 100 : 110,29                                            |
|    | 45,797             | 45,800    | 50,517                 | 50,541    |                                                         |

Mit  $\text{Ag} = 674,61$ ,  $\text{K} = 244,60$  erhält man aus den nicht hinsichtlich der Wägung an der Luft corrigirten Zahlen  $\text{Br} = 499,483$ , aus den corrigirten Zahlen  $\text{Br} = 498,423$ <sup>1)</sup>.

Marignac benutzte eine abweichende Berechnungsweise der Constanten:  $\text{Ag} = 674,83$ ,  $\text{K} = 244,428$ , weswegen er aus diesen beiden Versuchsreihen die Werthe  $\text{Br} = 499,995$  und  $\text{Br} = 499,8$  erhielt.

Die Ursache des geringen Werthes, besonders der letzteren der beiden Zahlen, wenn wir ihn mit den später gefundenen Zahlen (siehe unten) vergleichen, ist so nicht möglich anzugeben. Man konnte geneigt sein, diese in der Sauerstoffhaltigkeit des benutzten Bromids, namentlich da dieselbe nur auf die letzte Versuchsreihe influirt, während das Verhältniss zwischen Silber und Bromsilber hiervon unabhängig ist, zu suchen; dies könnte jedoch nur das Atomgewicht des Br, aus

<sup>1)</sup> Wir legen den von uns für Wägung an der Luft corrigirten Marignac'schen Zahlen keine überwiegende Bedeutung bei, theils wegen der S. 79, Anm. angeführten Ursache, theils weil wir wegen der Unbekanntschaft hinsichtlich der von Marignac angewendeten Gewichte, für den Gewichtsverlust dieser keine Correction haben können.



dem Verhältnisse  $\text{Ag}:\text{KBr}$  abgeleitet, vergrössern, was indess nicht der Fall ist.

Dumas<sup>1)</sup> nahm einige Versuche nach der von Berzelius befolgten Methode vor. Er verschaffte sich reines Brom durch Digeriren desselben mit Bromsilber während längerer Zeit, und hieraus wurde alsdann reines Bromsilber, das durch Schmelzen im Chlorstrome zu Chlorid umgebildet wurde, dargestellt.

- |    |                                  |     |                             |
|----|----------------------------------|-----|-----------------------------|
| 1. | 2,028 g nicht geschm. Bromsilber | gab | 1,547 g geschm. Chlorsilber |
| 2. | 4,237 „ geschmolzenes „          | „   | 3,235 „ „                   |
| 3. | 5,769 „ „                        | „   | 4,403 „ „                   |

Dumas leitet hieraus zur Stütze der Prout'schen Hypothese die drei Werthe: 1)  $\text{Br} = 80,13$ ; 2)  $\text{Br} = 79,95$ ; 3)  $\text{Br} = 80,02$ ,  $\text{H} = 1$  ab. Werden die Versuche mit den richtigen Constanten berechnet, erhält man: 1)  $\text{Br} = 500,28$ ; 2)  $\text{Br} = 499,22$ ; 3)  $\text{Br} = 499,61$ , folglich als Mittelwerth 499,70, eine Zahl, die der Marignac'schen ähnlich ist.

Stas<sup>2)</sup> ermittelte das Verhältniss zwischen  $\text{Ag}$  und  $\text{Br}$ , theils durch „unvollständige“, theils durch „vollständige“ Synthesen des Bromsilbers. Zweitens das Verhältniss  $\text{AgBr}:\text{O}$  durch Differenzanalyse des Silberbromats, und endlich, drittens, das Verhältniss  $\text{KBr}:\text{Ag}$ . In der ersten und zweiten Bestimmung erhalten wir eine vollständige Bestätigung der Zahlen Marignac's.

1. Die Differenzsynthese des Bromsilbers, wodurch eine bestimmte Menge des Silbers und das daraus erhaltene Bromsilber direct bestimmt wurde.

Das Silber wurde wie gewöhnlich in Salpetersäure gelöst und in demselben Kolben in der Kälte mit einer destillirten und titrirten Bromwasserstofflösung gefällt. Das hierdurch gebildete Bromsilber, welches anfangs ganz weiss erschien, wurde stark geschüttelt und im Finstern behufs der Klärung aufbewahrt, worauf es durch Decantation mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Nachdem der Ueberschuss an Säure nachgerade entfernt war, wurde die Flüssigkeit milchig, aber wieder durch einen Strom von Wasserdämpfen, nach Erwärmung auf  $50^{\circ}$  im Wasserbade, geklärt. Das gewaschene Bromsilber, welches durch den Einfluss der Wärme eine gelbe Farbe erhalten, wurde nun ohne Verlust in eine Kugelhöhre gebracht und alsdann erst bei  $100^{\circ}$ , darauf bei  $150$  bis  $180^{\circ}$  bis zum constanten Gewichte getrocknet.

| Gewicht des Silbers |           | Gewicht des Bromsilbers |           | $\text{Ag}:\text{AgBr}$ |
|---------------------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| an der Luft         | im Vacuum | an der Luft             | im Vacuum |                         |
| 53,1926             | 53,1958   | 92,5920                 | 92,6042   | 100:174,083             |

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3] LV, 162. — <sup>2)</sup> Mém. de l'Acad. Belg. 1865, XXXV, 3 bis 7.



Ein zweiter Versuch, wo die Fällung mit Bromkalium<sup>1)</sup> auf die unten bei der Bestimmung des Verhältnisses Ag:KBr angegebene Weise ausgeführt war, ergab:

aus 19,602 g Silber wurde erhalten 34,2817 g Bromsilber, indem das Gewicht für Vacuum gilt. Hieraus erhält man mit dem anderen Versuche übereinstimmend:

Ag:Br = 100:74,080 oder wenn Ag = 674,61 gesetzt wird  
durchschnittlich Br = 499,76.

In einer anderen Reihe wurden sowohl die „Additionssynthese“ als die „vollständige“ Synthese („synthéses par somme et synthéses complètes“) des Bromsilbers ausgeführt, wodurch sowohl die beiden Bestandtheile, als das gebildete Product bestimmt wurden. Eine gegebene Menge des Broms wurde in einer Glasröhre, die vollständig damit gefüllt und zugeschmolzen war, gewogen; nach der Oeffnung der Glasröhre strömte es in einen zu diesem Zwecke construirten Kugelapparat, welcher stark abgekühlte, wässerige schweflige Säure in kleinem Ueberschusse enthielt, hinüber. Hierdurch wurde das Brom vollständig zu Bromwasserstoff verwandelt. Eine bestimmte Gewichtsmenge des Silbers wurde indessen zu Sulfat umgestaltet, in Wasser mit Schwefelsäure im geringen Ueberschusse gelöst, worauf die genannte Lösung des Bromwasserstoffs hinzugefügt wurde. Die Flasche wurde alsdann stark geschüttelt, damit das Silbersulfat, das stets mit niedergerissen wird wenn sich in einer schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit Bromsilber bildet, vollständig zersetzt werden konnte. Die Klärung geschah im Wasserbade bei einer Temperatur zwischen 50 und 75°, jedoch bei der möglichst niederen, damit das Bromsilber durch seine starke Contraction nicht etwas Sulfat zwischen den Knollen einschliessen sollte. Die Stoffe waren in dem Verhältnisse abgewogen, dass ein geringer Ueberschuss an Silber stattfand, welcher dann durch Titrirung mit Bromkaliumlösung in der geklärten Flüssigkeit bestimmt wurde.

Um die Synthese „vollständig“ zu machen, wurde der Niederschlag durch Decantation mit Wasser in der Wärme gewaschen, schliesslich unter Mitwirkung eines Dampfstromes, welcher durch die Flüssigkeit geleitet wurde, und nach dem Eintrocknen wurde das Bromsilber mit allen gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln gegen möglichen Verlust gewogen. Aus den angeführten Zahlen wird ersehen, dass das Gewicht des Bromsilbers durchgehends etwas geringer ist, als die Summe der Gewichte der Bestandtheile. Bei der Berechnung des Mittelwerthes lassen wir den ersten Versuch ausser Beachtung, weil der hohe Werth des Verhältnisses Ag:Br, welcher hier aus dem benutzten Brom und Silber abgeleitet, dadurch hervorgekommen ist, dass das Brom nicht absolut wasserfrei gewesen.

---

<sup>1)</sup> l. c. p. 297.



D. bezeichnet das von 100 Thln. Silber aufgenommene Brom aus beiden Bestandtheilen berechnet, E. das Verhältniss aus dem gebildeten Bromsilber berechnet:

|                           | Das Gewicht des Broms |                 | Das Gewicht des Silbers |                 | C.<br>Brom bei der Titrirung zuge-<br>setzt | A + B<br>+ C | Das Gewicht des Bromsilbers |           | D.     | E.      |
|---------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------------------|--------------|-----------------------------|-----------|--------|---------|
|                           | an der Luft           | A.<br>im Vacuum | an der Luft             | B.<br>im Vacuum |                                             |              | an der Luft                 | im Vacuum |        |         |
| [1.]                      | 38,0195               | 38,0325         | 51,3410                 | 51,3436         | 0,0120                                      | 89,3880      | 89,3660                     | 89,3780   | 74,097 | 74,0790 |
| 2.                        | 40,7725               | 40,7863         | 55,0585                 | 55,0615         | 0,0061                                      | 95,8539      | 95,8375                     | 95,8505   | 74,084 | 74,0795 |
| 3.                        | 41,3223               | 41,3363         | 55,8010                 | 55,8040         | 0,0074                                      | 97,1477      | 97,1315                     | 97,1450   | 74,086 | 74,0805 |
| 4.                        | 35,8116               | 35,8238         | 48,3593                 | 48,3620         | 0,0054                                      | 84,1912      | 84,179                      | 84,1904   | 74,085 | 74,0830 |
| Im Durchschnitt . . . . . |                       |                 |                         |                 |                                             |              |                             |           | 74,085 | 74,0805 |

Das Verhältniss Ag:Br wird alsdann durch Vergleich der angewendeten Mengen des Broms und Silbers in den drei letzten Versuchen erhalten, oder wenn  $\text{Ag} = 674,61$  das  $\text{Br} = 499,78$ .

Bei Benutzung aller vier Versuche erhält man aus den Verhältnissen des erhaltenen Bromsilbers und des benutzten Silbers  $\text{Ag}:\text{Br} = 100:74,0805$  oder  $\text{Br} = 499,75$ .

Man suchte den Werth des Ag Br als Function des O durch „vollständige“ Analyse des Silberbromats zu bestimmen, doch missglückte dieser Versuch, indem das Salz bei Erhitzung zu einer bestimmten Temperatur seinen Sauerstoff plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit abgab. Stas beschränkte sich deshalb auf eine Analyse durch Differenzwägung. Das behufs der vollständigen Entwässerung bis zur Schmelze erhitzte Salz wurde in einer möglichst geringen Menge Ammoniakwasser gelöst und der Ueberschuss wiederum mit schwacher Schwefelsäure neutralisirt. Der Kolben wurde darauf in Eis angebracht und die Reduc-tion zum Bromid durch Zusetzung von reinem, abgekühltem, schwefligem Säurehydrat ausgeführt. Der gewaschene Niederschlag wurde in eine Kugelhöhre gebracht, worin er im Luftbade getrocknet und gewogen wurde, während die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit geklärt, das Waschwasser in einer Platinretorte eingedampft, und die Ammoniumsalze durch Glühung entfernt wurden.

|    | Wasserfreies Bromat<br>im Vacuum | Bromid<br>im Vacuum | Bromsilber<br>Proc. | Ag Br   |
|----|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------|
| 1. | 86,5457                          | 68,9310             | 79,649              | 1174,62 |
| 2. | 101,9875                         | 81,2361             | 79,653              | 1174,44 |



Nach Abzug von  $\text{Ag} = 674,61$  erhält man also aus diesen beiden Versuchen im Durchschnitt  $\text{Br} = 499,92$ .

Endlich wurde das Verhältniss  $\text{Ag}:\text{KBr}$  durch 14 Versuche mit Bromkalium verschiedener Darstellung bestimmt. Der Vorgang war der gewöhnliche, indem zur vorläufigen Fällung der eine Stoff (hier Silber) im geringen Ueberschusse verwendet, welcher dann durch Titrirung bestimmt wurde. Es ergab sich hierdurch bei einigen Versuchen eine höhere Zahl als bei anderen, namentlich ergaben diejenigen Proben des Bromkaliums, die direct aus Kaliumbromat dargestellt waren, selbst nach wiederholter sorgfältiger Reinigung des letzteren durch Umkrystallisirung, einen höheren Werth für das Verhältniss  $\text{KBr}:\text{Ag}$ , als diejenigen Proben, die nach der Calcination umkrystallisirt waren. Es ist früher besprochen, wie sich bei dieser Calcination immer etwas freies Kali bildet, und hierin können wir den Grund dieser Abweichung suchen, indem das Kali bei der Umkrystallisirung in der Mutterlauge verbleibt. Wählen wir alsdann den Mittelwerth der fünf kleinsten übereinstimmenden Zahlen, aus krystallisirtem Bromid erhalten, so bekommen wir  $\text{Ag}:\text{KBr} = 100:110,335$  oder mit  $\text{Ag} = 674,61$ ,  $\text{KBr} = 744,33$ , woraus wenn  $\text{K} = 244,57$  ist (S. 133)  $\text{Br} = 499,77$  erhalten wird.

Als durchschnittlichen Werth sämmtlicher Resultate der besprochenen Versuche Stas' nehmen wir  $\text{Br} = 499,79$ .

Nehmen wir die aus Dumas' und Marignac's Versuchen abgeleiteten Zahlen mit in Berechnung, wäre der Mittelwerth  $\text{Br} = 499,73$ .

### C. Kohlenstoff.

Aus der Zusammensetzung der Kohlensäure und des Kohlenoxyds ersah man bald, dass die erstere zweimal so viel Sauerstoff als das letztere enthielt, und man musste denselben die Formeln  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}$  und  $\text{C}_2\text{O}$  beilegen; von diesen waren die erstgenannten die am meisten wahrscheinlichen, namentlich da die Oxalsäure in  $\text{C}_2\text{O}_3$  auch eine mehr entsprechende Formel als in  $\text{C}_3\text{O}_2$  fand. Nur ausnahmsweise und ganz vorübergehend hat man das thermische Atomgewicht (Regnault) zu benutzen gesucht, wodurch die Formeln der Oxyde  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_4$  wurden.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist theils auf rein chemischem, durch Analyse oder Synthese aus dessen Verbindungen, theils auf physischem Wege durch die Dampfdichte der luftförmigen Verbindungen, bestimmt worden.

Durch Verbrennung des Kohlenstoffs zur Kohlensäure fand Lavoisier, dass diese 24 bis 28 Proc. Kohlenstoff enthielt; Clément und Desormes fanden 27 bis 29 Proc. und Th. Saussure fand bei Anwendung der reinen amorphen Kohle aus Rosmarinöl dargestellt



27,04 bis 27,38 Proc. Smithson Tennant<sup>1)</sup> bestimmte die Zusammensetzung der Kohlensäure im Jahre 1797 durch Verbrennung des Diamants mit Kaliumnitrat, welches vorher durch schwaches Erglühen schwach alkalisch gemacht war. Die geschmolzene Masse wurde in Wasser gelöst, durch Zusatz von Kalkwasser wurde das Calciumcarbonat gefällt, und hieraus wurde die Kohlensäure durch Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben und gemessen. Er bemerkte alsdann, dass die Kohlensäure 27 bis 27,80 Proc. Kohle enthielt.

Allen und Pepy<sup>2)</sup> verbrannten verschiedene Kohlensorten vollständig in einem Platinrohre, durch welches eine bestimmte Menge Sauerstoff geleitet wurde, und es ergab sich, dass der Sauerstoff durchaus keine Volumveränderung erlitt. Indem danach die Verbrennungsluft durch Kalkwasser geleitet wurde, erhielt man aus dem verschwundenen Volumen sowohl die zur Verbrennung mitgegangene Sauerstoffmenge als die dadurch gebildete Kohlensäure. Die Resultate stimmen gut mit einander überein.

| Angewendete Kohlenart    | Procente Kohlenstoff in Kohlensäure |                                 |
|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
|                          | aus der gebildeten Kohlensäure      | aus dem verbrauchten Sauerstoff |
| Buchsbaumkohle . . . . . | 28,92                               | 28,77                           |
| Diamant No. 1 . . . . .  | 28,95                               | 28,81                           |
| Diamant No. 2 . . . . .  | 28,82                               | 28,72                           |
| Steinkohle . . . . .     | 28,20                               | 28,27                           |
| Graphit . . . . .        | 28,46                               | 28,46                           |
| Durchschnitt . . . . .   | 28,67                               | 28,60                           |

Die Anwendung des Platinrohrs zur Verbrennung hat kaum auf das Resultat einen schädlichen Einfluss geübt, da nach Graham glühendes Platin weder von Sauerstoff noch von Kohlensäure durchdringbar ist; in solchem Falle würde der Fehler auch wegen des im Apparate bestehenden Druckes in entgegengesetzter Richtung begangen sein. Dagegen ist das zu hohe Resultat dadurch entstanden, dass Allen und Pepy bei der Umsetzung der verbrauchten Volumina Luft in Gewicht, sowohl bezüglich der Dampfdichte des Sauerstoffs als der der Kohlensäure, zu hohe Zahlen benutzt haben.

Die Dampfdichte der Kohlensäure wurde von Biot und Arago als 1,51961 bestimmt; die des Sauerstoffs von denselben als 1,10359,

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1807. — <sup>2)</sup> Ebend. p. 267.



woraus Berzelius<sup>1)</sup> ableitet, dass die Kohlensäure 27,376 Proc. Kohlenstoff enthält, wonach  $C = 75,4$ . Um diese Zahl durch die chemische Analyse zu verificiren, benutzte Berzelius das Bleicarbonat. Dies wurde aus einer Lösung von Bleinitrat theils mit Natriumcarbonat, theils mit Ammoniumcarbonat gefällt. der Niederschlag wurde während längerer Zeit mit dem Fällungsmittel digerirt, um die Bildung basischer Salze zu hindern. Nachdem derselbe bei circa  $212^{\circ}$  getrocknet, wurde er in kleinen gewogenen Retorten, die mit gleichfalls gewogenen Chlorcalciumröhren versehen waren, geglüht. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

|                       | Der Niederschlag mit<br>Natriumcarbonat | Der Niederschlag mit<br>Ammoniumcarbonat |
|-----------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| Kohlensäure . . . . . | 16,442                                  | 16,447                                   |
| Bleioxyd . . . . .    | 83,333                                  | 83,333                                   |
| Wasser . . . . .      | 0,225                                   | 0,220                                    |

Berzelius berechnete hieraus, dass die Kohlensäure 27,57 Proc. Kohlenstoff enthielt, welches  $C = 75,9$  ergeben würde. Berechnen wir es mit  $Pb = 1293$ , so erhalten wir indess  $C = 74,84$  bis  $74,94$ . Jedoch wird von Berzelius eine Fehlerquelle beim Versuche angegeben, indem die Kohlensäure nicht vollständig rein war und einen schwachen empyreumatischen Geruch hatte.

Eine etwas früher vorgenommene Analyse ähnlicher Art, von Chevreul angestellt, hatte 83,65 Proc. Bleioxyd ergeben, welches, von einem unbedeutenden Wassergehalte des Salzes abgesehen, eine noch niedrigere Zahl für  $C$  geben würde; das von ihm benutzte Präparat war mit Kohlensäure aus einer basischen Bleioxynitratlösung gefällt und deshalb kein normales Salz.

Indessen nahm Berzelius selbst die Dampfdichtebestimmung, als den sichersten Weg, die Zusammensetzung der Kohlensäure erkennen zu können, wieder auf. Während seines Aufenthaltes im Berthollet'schen Laboratorium in Arceuil, machte er in Verbindung mit Dulong<sup>2)</sup> im Jahre 1819 eine erneute Bestimmung der Dampfdichte mehrerer Luftarten, mit denselben Apparaten, die Arago und Biot seiner Zeit benutzt hatten. Berzelius und Dulong waren der Meinung, dass bei den Versuchen von Arago und Biot dadurch ein Fehler begangen war, dass der benutzte Glasballon im luftleeren Zustande sowohl vor als nach der Wägung der Luftarten gewogen, und dass der Mittelwerth dieser beiden Wägungen als das wahre Gewicht des Ballons unter der zwischenliegenden Wägung angenommen war; weil zwischen der ersten und letzten Wägung nämlich stets eine längere Zeit verstrich, konnte man in dieser Periode nicht eine ganz gleichartige Veränderung der atmo-

<sup>1)</sup> Thomson's Ann. of Philosophy 1814, III, 59. — <sup>2)</sup> Ann. chim. et phys. XV, 392.



sphärischen Verhältnisse voraussetzen. Berzelius und Dulong zogen deshalb vor, das Gewicht des luftleeren Ballons unmittelbar nach jeder Wägung des luftgefüllten Ballons zu ermitteln, indem dazu nur einige Minuten, für welchen Zeitraum sie den Zustand der Atmosphäre als constant ansahen, nöthig waren. Bei zwei vollständig übereinstimmenden Versuchen erhielten sie die Dampfdichte der Kohlensäure bei 0° und 760 mm = 1,5245. Gleichzeitig wurde die Dampfdichte des Sauerstoffs = 1,1026 bestimmt, und aus diesen beiden Bestimmungen erhält man alsdann  $C = 76,528$ . (Berzelius berechnete selbst mit der verkürzten  $D_{CO_2} = 1,524$   $C = 76,438$ .)

Dieser Werth des Atomgewichtes wurde allgemein angenommen, bis bei der Elementaranalyse einiger organischer Stoffe sich eine Anomalie in der Zusammensetzung erwies, welche anzudeuten schien, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs fehlerhaft bestimmt sei. In der Weise zeigten einige von Dumas<sup>1)</sup> vorgenommene Analysen des Naphthalins folgende Zusammensetzung (I. war aus Pinusharz, II. aus Steinkohlentheer dargestellt):

| I.                  |        |       |        |       |       |
|---------------------|--------|-------|--------|-------|-------|
| Kohlenstoff . . .   | 94,2   | 94,2  | 94,27  | 94,9  | 94,9  |
| Wasserstoff . . .   | 6,3    | 6,3   | 6,26   | 6,2   | 6,1   |
|                     | 100,5  | 100,5 | 100,53 | 101,1 | 101,0 |
| II.                 |        |       |        |       |       |
| Kohlenstoff . . . . | 94,55  | 94,2  | 94,55  | 93,80 |       |
| Wasserstoff . . . . | 6,50   | 6,3   | 6,20   | 6,06  |       |
|                     | 101,05 | 100,5 | 100,75 | 99,86 |       |

woraus er den Schluss zog, dass C kleiner als 76,438 sein müsste, z. B. 76,0, wodurch die Analysen I. hinsichtlich des Kohlenstoffs zu 93,8 Proc. und des Wasserstoffs zu 6,2 Proc. verändert werden würden.

Berzelius betonte indessen, dass die Nichtübereinstimmung dieser Analysen, und noch mehr die einer anderen Reihe Naphtalinanalysen, die von Woskresensky unter der Leitung Liebig's ausgeführt waren, nämlich:

|                 |         |         |         |         |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|
| Kohlenstoff . . | 93,668  | 93,940  | 94,345  | 94,494  |
| Wasserstoff . . | 6,142   | 6,060   | 6,206   | 6,526   |
|                 | 99,810  | 100,000 | 100,551 | 101,020 |
| Kohlenstoff . . | 94,560  | 94,598  | 94,625  | 95,027  |
| Wasserstoff . . | 5,440   | 6,280   | 6,528   | 5,583   |
|                 | 100,000 | 100,878 | 101,153 | 100,410 |

von der Beschaffenheit waren, dass diese Nichtübereinstimmung nicht durch eine Aenderung des betreffenden Atomgewichtes gehoben werden

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. XLIV.



würde; man müsste vielmehr den Grund entweder in Versuchsfehlern, oder darin suchen, dass das angewendete Naphtalin nicht genügend rein gewesen sei und dafür hatte man auch keine Garantie. Behufs weiterer Gewährleistung stellte Berzelius<sup>1)</sup> neue Versuche über die Zusammensetzung des Bleicarbonats und des Bleioxalats an; aus dem erstgenannten Salze erhielt er  $C = 76,405$ , aus dem letzteren  $C = 76,511$ , so dass er sich nicht befugt fand, die alte Zahl zu ändern.

Wrede untersuchte indess nach der Aufforderung Berzelius' das Verhältniss der Kohlensäure zum Mariotte'schen Gesetze, dessen Gültigkeit bei der Berechnung des Versuches hinsichtlich der Dampfdichte der Kohlensäure bis jetzt vorausgesetzt worden war. Es erwies sich alsdann, dass die Kohlensäure in dieser Beziehung dieselbe Eigenschaft wie die schweflige Säure, obschon im geringeren Grade besitzt, indem sie beim vermehrten Drucke stärker als die atmosphärische Luft zusammengedrückt wird. Aus diesem Grunde musste das Atomgewicht des Kohlenstoffs, wie es aus der Dampfdichte der Kohlensäure unter einem Drucke von 760 mm berechnet war, zu hoch sein. In Folge der Formel, die Wrede<sup>2)</sup> für die Dampfdichte der Kohlensäure als Function des Druckes  $p$  und der Temperatur  $t$  aufstellte,

$$1,5201 \left( \frac{1 + 0,0049 p}{1 + \alpha t} \right)$$

berechnet Berzelius nun durch Vergleich der Dampfdichte der Kohlensäure mit derjenigen des Sauerstoffs, welche ebenfalls von Wrede auf Neue zu 1,1052 bestimmt war,  $C = 75,22$ ; in ähnlicher Weise erhielt er durch den Vergleich der Dampfdichte des Kohlenoxyds 0,96779 (Wrede) und des Sauerstoffs  $C = 75,12$  und durch Vergleich derjenigen der Kohlensäure und des Kohlenoxyds  $C = 75,06$ . Hierbei hat er den von Rudberg bestimmten Ausdehnungscoefficienten für die Luft benutzt; weil aber die Kohlensäure einen etwas anderen Ausdehnungscoefficienten erwies, als die atmosphärische Luft und der Sauerstoff, musste hierauf Rücksicht genommen werden. Die Richtigkeit der aus  $D_{CO_2}$  abgeleiteten Zahl für  $C$  hängt davon ab, dass die Dampfdichten unter derjenigen Temperatur mit einander verglichen werden, bei welcher die Kohlensäure und der darin enthaltene Sauerstoff gleiches Volumen einnehmen. Berzelius berechnete deshalb mit Regnault's und Magnus' Werthen der Ausdehnungscoefficienten der Luft und Kohlensäure folgende Werthe der Atomgewichte des Kohlenstoffs

durch Vergleich der  $D_{CO_2}$  mit  $D_{CO} : C = 75,14$

„ „ „  $D_{CO_2}$  „  $D_{CO} : C = 75,11$

während der aus  $D_{CO}$  und  $D_O$  abgeleitete Werth  $C = 75,12$  selbstverständlich nicht verändert wird, da das Kohlenoxyd sich zunächst als „normale“ Luftart verhält.

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. XIX, 213. — <sup>2)</sup> Ebend. XXII, 72.



Dumas nahm indessen in Verbindung mit Stas die seit Anfang dieses Jahrhunderts ruhenden Synthesen der Kohlensäure durch Verbrennung von reinem Kohlenstoff<sup>1)</sup> wieder auf, und sie legten im December 1840 der französischen Akademie die Resultate ihrer Zahlenreihen und sorgfältigen Versuche vor. Die Verbrennung geschah in einem Platinschiffchen, das in einer Porcellanröhre angebracht war. Aus einem „Kalkwassergasometer“ wurde der Sauerstoffstrom getrieben, wie auch der Strom sorgfältig mit Kalkwasser gereinigt war, um von jeder Spur der Kohlensäure befreit zu werden. Derselbe wurde darauf beim Durchgange durch verschiedene Röhren, die Kalihydrat und Schwefelsäure enthielten, vollständig getrocknet, so dass die geringste Wassermenge, welche sich während der Verbindung bildete, sich durch Gewichtszunahme der zu diesem Zwecke angebrachten U-Röhren zu erkennen geben würde. Behufs Vermeidung der Kohlenoxydbildung wurden die Verbrennungsproducte über eine glühende Schicht von Kupferoxyd hingeleitet, und nachdem dieselben wiederum durch Röhren mit concentrirter Schwefelsäure geleitet waren, wurde die Absorption der Kohlensäure durch gelöstes und festes Kalihydrat erzielt.

Sie benutzten bei den ersten Verbrennungsversuchen des Graphits ein etwas abweichendes Verfahren, indem der Sauerstoff aus einer Mischung von Kupferoxyd und Kaliumchlorat hinter dem Platinschiffchen in der Verbrennungsröhre selbst entwickelt wurde.

Nach vollendeter Verbrennung wurde der in einigen Fällen im Platinschiffchen zurückgebliebene feuerfeste Rest mit in Berechnung genommen, dahingegen fand in keinem der Versuche eine hinsichtlich des Gewichtes merkliche Wasserbildung statt.

1. Natürlicher Graphit von Ceylon. Die Proben wurden zuerst gründlich mittelst Kalihydrat gereinigt und darauf mit Wasser und schwacher Chlorwasserstoffsäure gewaschen, nach dem Trocknen wurden dieselben mit kochender Chlorwasserstoffsäure und Königswasser behandelt, und nach erneutem Trocknen und Waschen wiederum 16 bis 18 Stunden in einem Chlorstrome in Weissgluthhitze behandelt, um die letzten Eisenspuren zu entfernen. Der solchergestalt gereinigte Graphit wurde an der Luft geglüht, und unmittelbar nach der Abkühlung gewogen

|                                    |         |     |                     | O <sub>2</sub> : C |
|------------------------------------|---------|-----|---------------------|--------------------|
| 1.                                 | 1,000 g | gab | 3,671 g Kohlensäure | 200 : 74,875       |
| 2.                                 | 0,998 „ | „   | 3,660 „ „           | 200 : 75,125       |
| 3.                                 | 0,994 „ | „   | 3,645 „ „           | 200 : 74,975       |
| 4.                                 | 1,216 „ | „   | 4,461 „ „           | 200 : 74,950       |
| 5.                                 | 1,471 „ | „   | 5,395 „ „           | 200 : 74,975       |
| 5,679 g gaben 20,832 g Kohlensäure |         |     |                     | C = 74,96          |

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3] I, 1.



2. Künstlicher Graphit von einem Eisenhochofen wurde einer ähnlichen Reinigung, wie die vorhergehende, unterworfen.

|                                            |                 |     |                     | O <sub>2</sub> : C |
|--------------------------------------------|-----------------|-----|---------------------|--------------------|
| 1.                                         | 0,992 g Graphit | gab | 3,642 g Kohlensäure | 200 : 74,875       |
| 2.                                         | 0,998 „ „       | „   | 3,662 „ „           | 200 : 74,925       |
| 3.                                         | 1,660 „ „       | „   | 6,085 „ „           | 200 : 75,025       |
| 4.                                         | 1,465 „ „       | „   | 5,365 „ „           | 200 : 75,125       |
| 5,115 g Graphit gaben 18,754 g Kohlensäure |                 |     |                     | C = 75,01          |

3. Diamant. Die angewendeten Proben, welche ökonomischer Rücksichten wegen aus weniger reinen Arten gewählt waren, wurden in Königswasser gekocht und darauf schwach geglüht. Bei der Verbrennung verblieb immer ein kleiner feuerfester Rest zurück, Gehalt an Wasserstoff konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

|                                             |                 |     |                     | O <sub>2</sub> : C |
|---------------------------------------------|-----------------|-----|---------------------|--------------------|
| 1.                                          | 0,708 g Diamant | gab | 2,598 g Kohlensäure | 200 : 74,925       |
| 2.                                          | 0,864 „ „       | „   | 3,1675 „ „          | 200 : 75,000       |
| 3.                                          | 1,219 „ „       | „   | 4,465 „ „           | 200 : 75,100       |
| 4.                                          | 1,232 „ „       | „   | 4,517 „ „           | 200 : 75,000       |
| 5.                                          | 1,375 „ „       | „   | 5,041 „ „           | 200 : 75,000       |
| 5,398 g Diamant gaben 19,7885 g Kohlensäure |                 |     |                     | C = 75,02          |

Weil nur selten mehr als ca. 1g des Stoffes angewendet wurde, fanden sie, dass die Correction, welche hinsichtlich des Gewichtes der verdrängten Luft eingeführt werden konnte, auf der Wage nicht zu bemerken war, die nur 1 mg mit Sicherheit angab. Aus den angeführten Zahlen leiten sie die Mittelzahl C = 75,00 ab.

Kurz nach Veröffentlichung dieser Versuche wurden diese von Erdmann und Marchand<sup>1)</sup> wieder aufgenommen, nur mit dem Unterschiede, dass sie die gebildete Kohlensäure, bevor die Absorption in den Kaliumröhren geschah, nicht durch eine Röhre mit Schwefelsäure passiren liessen, sondern behufs des Trocknens Chlorcalcium mit Chlorammonium geschmolzen anwendeten. Hierdurch entgingen sie dem Einwande, welchen Berzelius bezüglich der Versuche von Dumas und Stas erhoben, nämlich, da es nicht bewiesen, dass die Dampfspannung der Schwefelsäure in absolut trockener Luft absolut Null ist, wäre es möglich, dass einige Schwefelsäuredämpfe in die Kaliröhren hinübergerissen wären und diese in der Weise das Gewicht der Kohlensäure vergrößert hätten. Dieser Einwand war indessen unbegründet, da Dumas und Stas keine Gewichtsvermehrung der Kaliröhren nachweisen konnten, nachdem sie während 15 Stunden einen starken

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chemie XXIII, 159.



Luftstrom durch ihren Apparat passiren liessen. Sowohl Wrede als Vogel hatten zwar nachgewiesen, dass sich eine geringe Trübung von Baryumsulfat <sup>1)</sup> bildet, wenn man unter eine Glasglocke concentrirte Schwefelsäure und eine Chlorbaryumlösung hinstellt; Dumas indess fand, dass dieser Niederschlag durch den Gehalt der Schwefelsäure an schwefliger Säure entsteht, indem letztere durch Berührung mit der Luft und der Chlorbaryumlösung zu Schwefelsäure oxydirt wird. Indem ihre Wage die Wägung von  $\frac{1}{10}$  mg zuließ, sind die Resultate der Versuche von Erdmann und Marchand hinsichtlich des Diamants:

|    |          |     |           |             |                         |
|----|----------|-----|-----------|-------------|-------------------------|
| 1. | 0,8052 g | gab | 2,9467 g  | Kohlensäure | $O_2 : C = 200 : 75,19$ |
| 2. | 1,0858 „ | „   | 3,9875 „  | „           | $O_2 : C = 200 : 74,84$ |
| 3. | 1,3557 „ | „   | 4,9659 „  | „           | $O_2 : C = 200 : 75,10$ |
| 4. | 1,6305 „ | „   | 5,97945 „ | „           | $O_2 : C = 200 : 74,98$ |
| 5. | 0,7500 „ | „   | 2,7490 „  | „           | $O_2 : C = 200 : 75,03$ |

---

5,6272 g gaben 20,62855 g Kohlensäure  $C = 75,02$

des natürlichen Graphits:

|    |          |     |           |             |                         |
|----|----------|-----|-----------|-------------|-------------------------|
| 1. | 1,5376 g | gab | 5,6376 g  | Kohlensäure | $O_2 : C = 200 : 75,02$ |
| 2. | 1,6494 „ | „   | 6,0384 „  | „           | $O_2 : C = 200 : 75,08$ |
| 3. | 1,4505 „ | „   | 5,31575 „ | „           | $O_2 : C = 200 : 75,05$ |

---

4,6375 g gaben 16,99085 g Kohlensäure  $C = 75,08$

des künstlichen Graphits:

1. 1,8935 g gaben 6,9355 g Kohlensäure  $O_2 : C = 200 : 75,10$ .

Als Mittelzahl aller ihrer Versuche erhielten sie  $C = 75,054$ , die sie ohne Weiteres zu 75 abrundeten. Die Diamanten und noch mehr die benutzten Graphitsorten zeigten, obgleich sie in der von Dumas und Stas angegebenen Weise gereinigt waren, doch einen bedeutenden Gehalt an Asche; falls dieser ursprünglich in nicht oxydirtem Zustande zugegen gewesen, würde folglich hierdurch das Atomgewicht zu niedrig gefunden worden sein. Hinsichtlich des Diamants berechneten sie, dass selbst wenn die Hälfte der Aschenmenge dem während des Versuches aufgenommenen Sauerstoff zugerechnet werden könnte, die dafür einzuführende Correction keinen erkennbaren Einfluss üben würde, indem z. B. die unter Diamant 1., 2., 3. gefundenen Atomgewichte dadurch beziehungsweise zu 75,21, 74,88, 75,17 verändert würden. Dahingegen würden die Veränderungen bei den Graphitversuchen grösser werden, indem z. B. im Versuche 1. 37 mg Kieselsäure zurückgelassen wurden, und man darf kaum mit Erdmann und Marchand a priori annehmen, dass diese nicht als Siliciumkohlenstoff zugegen gewesen waren. Diese Fehlerquelle ist wohl bedeutend kleiner bei den Bestimmungen von Dumas und Stas, wo nur bezüglich eines Diamants die Aschen-

---

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. XXIII, 36.



menge zu 9 mg, bezüglich eines Ceylongraphits zu 6 mg stieg; aber selbst in Betreff derjenigen dieser Versuche, die am besten unter einander übereinstimmen, bemerken wir doch Abweichungen von dem Mittelresultate, die grösser sind, als diejenigen, welche wir bei den besten Atomgewichtsbestimmungen anderer Stoffe antreffen.

Der annähernde Werth  $C = 75,0$  wurde indessen durch mehrere Versuche wahrscheinlich gemacht. Sowohl Dumas und Stas als Erdmann und Marchand fanden so, dass die Analysen mehrerer organischer Verbindungen mit der neuen Zahl weit bessere Resultate ergaben, als mit der alten von Berzelius bestimmten. Auch Mitscherlich ermittelte aus einer Naphtalinanalyse, dass  $C = 75,10$ . Persoz<sup>1)</sup> fand, dass 2,5 g Zucker durch Verbrennung mit Quecksilbersulfat, 3,919 Liter Kohlensäure und schweflige Säure, bei 0° und 760 mm gemessen, entwickelt wurden, während man nach der Zahl Berzelius' 3,868 Liter, nach der Zahl Dumas' 3,912 Liter bekommen sollte. Jedoch ist sowohl die Abweichung der schwefligen, als die der Kohlensäure vom Mariotte'schen Gesetze zu gross, als dass man diese Methode zu genauen Bestimmungen verwenden könnte; und die Anschauung Persoz', dass  $C < 75,00$ , weil man stets eine grössere Entwicklung von Kohlensäure, als dieser Zahl entspricht, erhält, hat deshalb niemals Bedeutung erhalten können.

Die unter „Ag“ erwähnten, von Liebig und Redtenbacher ausgeführten Analysen der organischen Silbersalze, wurden mit besonderer Hinsicht auf die Bestimmung des C vorgenommen; unter Benutzung des von Berzelius und Dulong bestimmten  $H = 6,2398$  und  $Ag = 675,8$  erhielten sie aus dem zum Vacuum reducirten Stoffmengen im Durchschnitt  $C = 75,854$ . Der allzu grosse Werth des Ag bewirkt, dass auch der ermittelte Werth des C zu hoch wird. Durch die von Strecker ausgeführte Berechnung der Versuche, nach der Methode der kleinsten Quadrate, wird, unabhängig vom Werthe des Ag,  $C = 75,415$  gefunden. Wie indess von Marignac (siehe Ag) erläutert, klebt diesen Versuchen ein Fehler an, durch den Verlust an Silber entstanden, wodurch der Werth des C zu hoch wird.

Im Jahre 1849 soll Stas<sup>2)</sup> der belgischen Akademie die Resultate einer Reihe neuer Versuche über das Atomgewicht des Kohlenstoffs mitgetheilt haben. Zuerst hatte er versucht, das Gewichtsverhältniss der Kohlenoxyde und der daraus durch vollständige Verbrennung gebildeten Kohlensäure zu bestimmen, musste aber wegen praktischer Schwierigkeiten diese Methode wieder verlassen. Dagegen gelang es ihm besser, diejenige Gewichtsmenge Sauerstoff, die zur Verbrennung des Kohlenoxyds benutzt wurde, zu bestimmen und darauf die gefundene Kohlensäure zu wägen. Die Oxydirung wurde durch Hülfe des Kupfer-

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chemie XXIII, 302. — <sup>2)</sup> L'Institut 1849, p. 125.



oxyds vorgenommen, und Stas sah sich berechtigt, als die äussersten Grenzen des Werthes des Kohlenstoffatomgewichtes 75,0 und 75,06 anzugeben, also bedeutend genauer, als bei den ursprünglichen Versuchen, die er in Verbindung mit Dumas gemacht hatte. In der allerneuesten Zeit haben diese Versuche eine Bestätigung erhalten, indem Roscoe<sup>1)</sup> vor Kurzem in einem Briefe an Dumas mittheilte, dass sechs Versuche über die Verbrennung capscher Diamanten, die durchaus wasserstofffrei waren, und nur Spuren an Asche zurückliessen — folgendes Resultat gaben:

6,4406 g Diamant gaben 23,6114 g Kohlensäure.

Die Versuche wurden in ganz ähnlicher Weise als die von Dumas und Stas ausgeführten vorgenommen, jedoch ist nicht angegeben, ob die angeführten Zahlen auf das Vacuum reducirt sind oder nicht. Der obenstehende Versuch giebt:  $C = 75,018$  oder mit  $H = 1$ ,  $C = 11,973$  (nicht wie l. c. angegeben, auf einem Druckfehler beruhend, 11,07), welcher Werth mit den Versuchen von Dumas und Erdmann und Marchand nahe übereinstimmt.

Es muss demnach wohl bis auf Weiteres als entschieden anzusehen sein, dass das Atomgewicht des  $C = 75,02$  (11,97) ist. Möglicherweise müsste die Zahl etwas zu verändern sein, durch eine vorgenommene Reduction für die Wägung an der Luft, namentlich hinsichtlich der sowohl von den Stoffen als von den Gewichten verdrängten Luft, vielleicht aber ist dies schon bei den letzten Versuchen von Roscoe ausgeführt, worüber die zu erwartende Veröffentlichung der Details Auskunft geben wird.

Indessen hat sich ein Verhältniss ergeben, das, obschon es einer näheren Untersuchung und Bestätigung bedarf, doch an diejenige Anomalie erinnert, welche seiner Zeit Dumas darauf brachte, die Richtigkeit der alten Berzelius'schen Zahl für C zu bezweifeln und die eine Correction derselben veranlasste.

Schützenberger<sup>2)</sup> fand nämlich, dass bei der Berechnung einiger Analysen des kaukasischen Petroleums die Summe der Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen in der procentischen Zusammensetzung stets grösser als 100 wurde, trotz aller angewendeten Vorsicht bei den Versuchen. Auch reines Anilin und Benzol zeigen eine ähnliche Anomalie; bei über 150 Analysen des Benzols wurde die Summe des Wasserstoffs und Kohlenstoffs in der Weise 101 bis 101,5. Möglicherweise konnte man die Ursache in einer fehlerhaften Bestimmung entweder des C oder des H suchen.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. XCIV, 1180. — <sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1882, No. 9.



## Cl. Chlor.

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Chlors ist mit der Bestimmung von dem des Silbers so eng verbunden, dass es durchaus unmöglich ist, die Versuche von einander zu sondern. Unter „Ag“ sind deshalb auch die wesentlichsten Versuche, wodurch das Chlor bestimmt ist, besprochen; des Zusammenhanges wegen aber wollen wir in Kürze den historischen Entwicklungsgang und einzelne Versuche, die mit besonderer Rücksicht auf das Chlor vorgenommen sind, berühren.

Gay-Lussac hatte die Dampfdichte des Chlors zu 2,4700 bestimmt; würde man hieraus nach der Avogadro'schen Hypothese das Atomgewicht ableiten, erhält man mit Biot's und Aragos' Bestimmung der  $D_O = 1,103$ ,  $Cl = 223,934$ , mit Regnault's neuer Dampfdichtebestimmung  $Cl = 223,408$ .

Thomson<sup>1)</sup> setzte voraus, dass die Versuche Gay-Lussac's mit feuchtem Chlor angestellt sind, und berechnet daraus, dass die trockene Luftart eine Dampfdichte  $= 2,507$  haben würde, und diese Zahl stimmt mit seinen Versuchen überein. Selbst hatte er nämlich  $D_{Cl} = 2,500$ , und zugleich  $D_{HCl} = 1,284366$  gefunden. Aus der letzten Zahl berechnet er ausserdem in Folge der Gleichung  $D_{HCl} = \frac{1}{2}(D_{Cl} + D_H)$   $D_{Cl} = 2,499333$ , übereinstimmend mit dem directen Versuche. Daraus leitet er dann ab:  $Cl = \frac{D_{Cl}}{D_H} \times H = 36 \times H$  oder mit  $O = 1$ ,  $Cl = 36 \times 0,125 = 4,5$ .

Auch auf chemischem Wege erhielt er eine ähnliche Zahl, indem er 13,75 grains Silber, 1 Atom (= Aequivalent) hiervon entsprechend, in Salpetersäure löste, zur Trockne eindampfte, wiederum in Wasser löste, und alsdann mit 7,5 grains Kochsalz fällte, wodurch er 18,25 grains geschmolzenes Chlorsilber erhielt.

Berzelius<sup>2)</sup> gab, sich auf das Atomgewicht des Chlorkaliums, welches als eine directe Function des Sauerstoffs hergeleitet war, stützend,  $Cl = 221,325$  an, indem er diejenige Menge des Chlorsilbers, welche er durch Fällung einer bekannten Menge des Chlorkaliums mit Silberlösung bestimmte.

Im Jahre 1833 bestimmte Turner die Chlormenge im Chlorkalium, Chlorblei und im Quecksilberchlorid und -chlorür durch Fällung mit Silbernitrat, in den beiden letzten Fällen jedoch erst nachdem er, durch Fällung der Quecksilbersalze mit Kalkwasser, Chlorcalcium erhalten hatte. Mit  $Ag = 108$  erhielt er alsdann in diesen vier Fällen constant das Cl 35,4 bis 35,45, so dass jedenfalls eine der Zahlen des Ag und Cl gegen die Regel Prout's streiten musste.

<sup>1)</sup> First principles I, 77. — <sup>2)</sup> Afhdl. i Fys. etc. V, 382.



Ungefähr gleichzeitig fand Penny (1839) aus der Zusammensetzung des Chlorsilbers  $\text{Cl} = 221,56$  (mit  $\text{H} = 1$ ,  $\text{Cl} = 35,45$ ).

Marignac<sup>1)</sup> versuchte das Chlorsilber durch Erhitzung in Wasserstoff zu reduciren, und aus dem gebildeten Chlorwasserstoffe das Atomgewicht des Chlors zu ermitteln; aber ausser der Misslichkeit, dass das Chlor in der Weise aus dem 36mal kleineren H bestimmt wurde, stiess er auch auf praktische Schwierigkeiten unter der Ausführung der Versuche, weshalb er die Methode zu Gunsten einer andern aufgab. Er zersetzte Kupferoxyd bei nahezu Rothgluthhitze in einem Chlorwasserstoffstrome, welcher nach dem Versuche durch Stickstoff und letzterer wiederum durch atmosphärische Luft verdrängt wurde. Die Gewichts-differenz des Kupferchlorids und Kupferoxyds wurde alsdann bestimmt und das gebildete Wasser theils in einem leeren U-Rohre, theils in einem damit verbundenen, mit Schwefelsäure und Bimsstein gefüllten U-Rohre, aufgesammelt. Aus dem Verhältnisse  $\text{Cl}_2 - \text{O} : \text{H}_2\text{O}$  wurde alsdann mit  $\text{H}_2\text{O} = 112,50$  das Cl berechnet. Drei Versuche ergaben nach Berücksichtigung der verdrängten Luft:

|                                         | 1.        | 2.      | 3.      |
|-----------------------------------------|-----------|---------|---------|
| Differenz zwischen Chlor und Sauerstoff | 23,201    | 38,269  | 50,631  |
| „ „ „ „ Wasser                          | 7,457     | 12,304  | 16,266  |
| Woraus erhalten wurde . . . Cl =        | 225,01    | 225,055 | 224,955 |
| d. h. im Durchschnitt                   | 225,0065. |         |         |

Gleichzeitig hatte Laurent<sup>2)</sup> die Anwendung der Prout'schen Hypothese bezüglich des Chlors durch Analyse des Chlornaphtalin-tetrachlorids  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_5$ , die er wegen des ausgeprägten Krystallisationsvermögens desselben ausserordentlich rein erhalten hatte<sup>3)</sup>, versucht.

Drei Elementaranalysen ergaben folgendes übereinstimmende Resultat:

|                   | 1.     | 2.     | 3.          |
|-------------------|--------|--------|-------------|
| Kohlenstoff . . . | 39,47  | 39,41  | 39,39 Proc. |
| Wasserstoff . . . | 2,31   | 2,30   | 2,31 „      |
| Chlor . . . . .   | 58,22  | 58,29  | 58,27 „     |
|                   | 100,00 | 100,00 | 100,00      |

während man durch Berechnung nach der Formel, je nachdem man  $\text{Cl} = 35 \times \text{H} = 218,75$  (I),  $\text{Cl} = 221,325$  (II) oder  $\text{Cl} = 36 \times \text{H} = 225$  (III) anwendete, folgendes erhalten würde:

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1842, p. 570. — <sup>2)</sup> Ebend. p. 456. — <sup>3)</sup> Gerhardts erwies jedoch (Compt. rend. 1845, p. 108), dass die vermuthete Reinheit des Laurent'schen Präparates sehr zweifelhaft sein könnte, da der benutzte Stoff in allen Verhältnissen mit dem Naphtalintetrachlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4$ , zusammen krystallisirt.



|                   | I.     | II.     | III.    |
|-------------------|--------|---------|---------|
| Kohlenstoff . . . | 39,73  | 39,468  | 39,088  |
| Wasserstoff . . . | 2,32   | 2,302   | 2,280   |
| Chlor . . . . .   | 57,95  | 58,230  | 58,632  |
|                   | 100,00 | 100,000 | 100,000 |

von welchen nur II. durch den Versuch bestätigt wird.

Auch Pelouze<sup>1)</sup> führte als Beweis gegen die Richtigkeit der Hypothese Prout's in Betreff des Cl und K an, dass Kaliumchlorat durch Glühen in drei Versuchen 60,843 Proc. Chlorkalium ergab, woraus  $KCl = 466,148$ ; während insofern Cl und K jedes für sich Multipla des H wären, so musste KCl dies auch sein, folglich entweder  $KCl = 462,5$  oder  $KCl = 468,75$ .

Mulder<sup>2)</sup> macht wohl in dieser Beziehung darauf aufmerksam, dass durch Glühen von 11,6 g Kaliumchlorat und Leitung des Sauerstoffs durch eine 2 m lange, abgekühlte U-Röhre, sich 27 mg Salz absetzten, wodurch die Versuche von Pelouze ihre Beweiskraft einbüßten; jedoch schon Berzelius hatte bei seinen Versuchen Veranstaltungen gegen einen solchen Stoffverlust getroffen, und zeigt auch die Uebereinstimmung der späteren Versuche, dass Pelouze auf diese Fehlerquelle seine Aufmerksamkeit gerichtet hatte, obgleich er dies eben nicht mittheilt.

Indessen hatte Marignac, welcher nicht wagte, seinen oben besprochenen Versuchen über die Reaction zwischen Kupferoxyd und Chlorwasserstoff eine entscheidende Bedeutung beizulegen, die Versuche von Berzelius wieder aufgenommen, und dadurch  $Cl = 221,06$  gefunden, was er später bei Anwendung der Titrimethode bestätigt erhält ( $Cl = 221,10$ ). Zugleich macht er darauf aufmerksam, dass, obgleich diese Zahl kein Multiplum von  $H = 6,25$  ist, doch ein einfaches Verhältniss auftrete, falls die Einheit halbirt wird, folglich  $Cl = 35,5 \times H = 71 \times \frac{H}{2} = 221,875$ .

Dumas<sup>3)</sup> machte die Synthese des Chlorsilbers auf trockenem Wege durch Verbrennung metallischen Silbers in Chlor, und Wägung des geschmolzenen Chlorsilbers nach der Abkühlung im luftleer gemachten Verbrennungsrohre. Er meinte hieraus ableiten zu können, dass man bei den Versuchen, die man auf nassem Wege über die Synthese des Chlorids vorgenommen, einen Verlust als Folge der geringen Löslichkeit des Chlorides in Nitraten erlitten habe. Die Versuche Dumas' sind:

1. 9,954 g Silber gaben 13,227 g Chlorsilber, d. i. 132,88 Proc.
2. 19,974 „ „ „ 26,542 „ „ „ 132,87 „

<sup>1)</sup> Compt. rend. XV, 959. — <sup>2)</sup> Journ. pr. Chemie nach Scheikund. onderzoek. 1843, V. — <sup>3)</sup> Ann. chim. et phys. [3] LV, 135.



woraus er ableitet, dass mit  $\text{Ag} = 108$ , bleibt  $\text{Cl} = 35,5$ , also mit der von Marignac vorgenommenen Modification der Prout'schen Regel übereinstimmend.

Bei den Versuchen von Stas ergab sich, dass das von Dumas bestimmte Verhältniss  $\text{Ag} : \text{Cl}$  zu niedrig war, und aus der Synthese des Chlorsilbers, in Verbindung mit der Analyse des Chlorates, bestimmt er  $\text{Cl} = 221,617$  oder mit  $\text{H} = 1$ ,  $\text{Cl} = 35,374$ , welchen Werth wir als den genauesten annehmen. Falls  $\text{Ag}$  in Folge des von Dumas nachgewiesenen Sauerstoffgehaltes sowohl für das Silber Stas', als das Marignac's etwas zu verkleinern wäre, würde die Zahl des  $\text{Cl}$  aus demselben Grunde etwas höher werden.

Obgleich das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur ein luftförmiger Grundstoff ist, können wir doch nicht, wie beim folgenden Stoffe, die Dampfdichte zu einer Atomgewichtsbestimmung benutzen, weil es nicht allein vom Mariotte'schen Gesetze abweicht, sondern auch von dem bekannten Gesetze Gay-Lussac's, indem der Wärmegrad auf die Dampfdichte starken Einfluss ausübt.

Nach Ludwig<sup>1)</sup> scheint die Dampfdichte bei einer Temperatur von  $200^{\circ}$  normal 2,4502, was dem  $\text{Cl} = 221,62$  entspricht, zu sein, aber in Folge der neueren Untersuchungen von V. Meyer und mehreren Anderen, die im allgemeinen Theile genannt sind, scheinen die Anomalien bei höheren Temperaturen wieder zuzunehmen. Inwiefern dies nur durch eine Veränderlichkeit des Tensionscoefficienten oder durch eine Dissociation des Chlormoleküls verursacht wird, ist jedenfalls sehr schwierig darzuthun.

## H. Wasserstoff.

Aus Versuchen, die sowohl von Monge als von Lavoisier und Meusnier<sup>2)</sup> betreffend directer Vereinigung des Sauerstoffs und Wasserstoffs angestellt worden waren, ging hervor, dass diese Stoffe sich im Verhältnisse von 12 Volumina Sauerstoff mit 22,924 Volumina Wasserstoff, oder nach Gewicht 86,866 Thle. Sauerstoff mit 13,134 Thln. Wasserstoff vereinigen. Später wurde die Zusammensetzung des Wassers von Fourcroy, Vauquelin und Seguin<sup>3)</sup> durch directe Vereinigung, wie in den früheren Versuchen, doch in weit grösserem Maassstabe bestimmt. Die Luftarten wurden, jede für sich, aus einem eingetheilten Gasometer in einen gemeinschaftlichen geschlossenen Behälter geleitet, welcher ursprünglich, soweit möglich, luftleer gemacht war; durch einen elektrischen Funken geschah die Anzündung,

<sup>1)</sup> Ber. I, 232. — <sup>2)</sup> Crell's Ann. 1788, I, 454. — <sup>3)</sup> Ann. de chim. 1791, VIII—IX.



während die Verbrennung darauf in 185 Stunden ohne Unterbrechung unter der stetigen Aufsicht der Experimentatoren unterhalten wurde, indem sie bestimmt hatten, wie viel Sauerstoff (resp. Wasserstoff) aus den Gasometern strömte, so lange die Füllung dieser andauerte, die ohne Abbruch der Verbrennung vor sich gehen konnte. Sie fanden alsdann, dass nach Reduction zu 14<sup>0</sup> und 28 Zoll Quecksilberdruck, die Volumina der verbrauchten Luftarten waren:

12570,942 Cubikzoll Sauerstoff

26017,968 Cubikzoll Wasserstoff,

welches sich verhält wie 1 : 2,052. Durch directe Wägung bestimmten sie, dass unter den angegebenen Umständen 1 Cubikzoll Sauerstoff 0,4925 Gran, 1 Cubikzoll Wasserstoff 0,040452 Gran wog, so dass das Verhältniss nach Gewicht 6209,869 Gran Sauerstoff und 1039,358 Gran Wasserstoff wird. Die gebildete Wassermenge betrug 7249 Gran, so dass der Unterschied nur 4,227 Gran ausmachte. Die Zusammensetzung des Wassers war alsdann, in Folge der Menge der Bestandtheile, 85,662 Proc. Sauerstoff und 14,338 Proc. Wasserstoff. Die Abweichung dieses Resultates von der Wahrheit ist namentlich in den unvollständigen Dampfdichtebestimmungen des Wasserstoffs und Sauerstoffs begründet; berechnen wir die gefundene Zusammensetzung nach Volumen mit den Dampfdichtebestimmungen Regnault's, so erhält man die Zusammensetzung 88,522 Proc. Sauerstoff und 11,478 Proc. Wasserstoff, woraus wir  $H = 6,483$  ableiten können.

Durch eudiometrische Versuche fanden Gay - Lussac und Humboldt<sup>1)</sup> im Jahre 1805 das genaue Volumverhältniss, nach welchem die Bestandtheile des Wassers sich vereinigen. Indem 100 Volumina Sauerstoff mit 300 Volumina Wasserstoff gemischt wurden und man durch das Gemisch einen elektrischen Funken schlagen liess, wurde in 12 Versuchen ein Rest zurückgelassen, der an Volumen betrug:

|       |       |       |
|-------|-------|-------|
| 100,8 | 101,0 | 102,0 |
| 101,4 | 101,7 | 102,0 |
| 100,5 | 102,0 | 101,0 |
| 101,0 | 101,5 | 101,5 |

oder durchschnittlich 101,3 Volumina Wasserstoff, wonach 100 Volumina Sauerstoff sich mit 198,7 Volumina Wasserstoff verbunden haben müssten. Indessen zeigten sie, dass der angewendete Sauerstoff 0,4 Proc. einer fremden Luftart (Stickstoff) enthielt, so dass die Verbindung in der That nach dem Verhältnisse 99,6 : 199,1, oder nach 100 : 199,89, d. h. dem Verhältnisse 100 : 200 sehr nahe, geschehen war.

Bei einer andern Versuchsreihe wurde auf ähnliche Weise in 12 Versuchen eine Mischung von 200 Volumina von jeder der beiden Luftarten verbrannt. Der zurückbleibende Rest betrug:

<sup>1)</sup> Journ. de phys. LX.



|       |       |       |
|-------|-------|-------|
| 101,5 | 102,0 | 101,5 |
| 101,3 | 102,0 | 102,3 |
| 102,2 | 101,0 | 102,0 |
| 102,0 | 101,0 | 102,0 |

im Durchschnitte 101,7 Volumina, einer Absorption von 298,3 entsprechend. Hiernach hätten 200 Volumina Wasserstoff sich mit 98,3 Volumina Sauerstoff verbunden. Dies liess ihnen die Gegenwart von Stickstoff vermuthen, welche Vermuthung auch wirklich bestätigt wurde, indem ein Inhalt von 0,8 Proc. Stickstoff gefunden wurde, wodurch das Verhältniss wiederum annähernd wie 1 : 2 wird.

Obschon die einzelnen Beobachtungen ziemlich differirten, so ist das Resultat doch als absolut gültig betrachtet worden, und hat auch später mehrmals Bestätigung gefunden (siehe u. A. Tidsskrift for Physik og Chemie X, 36).

Gay-Lussac und Humboldt gaben selbst die gewichtsprocentische Zusammensetzung des Wassers zu 87,4 Proc. Sauerstoff und 12,6 Proc. Wasserstoff an, welches sie mit Hülfe der älteren Dichtebestimmungen der Gase berechneten.

Dalton benutzte diese Angabe zu seiner Berechnung des Atomgewichtsverhältnisses. „The relation of these two numbers is that of 7 to 1 nearly,“ sagt er in „new system“ vol. II, pag. 275. „There is another consideration, which seems to put this matter beyond doubt. In Voltas eudiometer two measures of hydrogen require just one of oxygen to saturate them. Now, the accurate experiments of Cavendish and Lavoisier have shewn, that oxygen is nearly 14 times the weight of hydrogen; the exact coincidence of this with the conclusion above deduced, is a sufficient confirmation.“

Zur Ermittlung der procentischen Zusammensetzung des Wassers nach Gewicht, und zur Bestimmung des Atomgewichts des Wasserstoffs, waren indess genauere Dampfdichtebestimmungen des Wasserstoffs und Sauerstoffs als diejenigen, welche man bisher vorgenommen hatte, erforderlich.

Biot und Arago bestimmten alsdann im Jahre 1806 die  $D_H = 0,0732$ , die  $D_O = 1,103$ , woraus  $H = 6,637$ . Diese Zahlen stimmten nicht mit dem von Berzelius und Dulong im Jahre 1819, durch directe Gewichtssynthesen des Wassers, erhaltenen Resultate überein<sup>1)</sup>.

Sie entwickelten Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure, reinigten denselben durch feuchtes Kalihydrat, worauf es durch Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Oxydirung geschah, indem sie den Wasserstoff durch eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd hindurchleiteten; der entstandene Gewichtsverlust desselben ergab die verbrauchte Sauer-

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. XV.



stoffmenge, während das gebildete Wasser in einer langen Reihe von Chlorcalciumröhren aufgesammelt, und gewogen wurde.

|    |                          |                |                        |
|----|--------------------------|----------------|------------------------|
| 1. | 8,051 g Sauerstoff gaben | 9,052 g Wasser | = 112,434 Proc. Wasser |
| 2. | 10,832 „ „ „             | 12,197 „ „     | = 112,601 „ „          |
| 3. | 8,246 „ „ „              | 9,270 „ „      | = 112,418 „ „          |

27,129 g Sauerstoff gaben 30,519 g Wasser, woraus erhalten wird  $H = 7,2485$ .

Dies Resultat suchten sie durch erneute Dampfdichtebestimmungen, welche sie, wie unter „C“ besprochen, durch die Bestimmung der  $D_{CO_2}$  mit den von Biot und Arago benutzten Apparaten vornahmen, zu controliren. Ihre Versuche unterschieden sich, ausser des l. c. besprochenen Vorganges, hinsichtlich der Wägung des luftleeren Ballons von denen ihrer Vorgänger auch in einer anderen Beziehung. Sie suchten diejenige Verunreinigung zu vermeiden, welche nach Dalton stets stattfindet, wenn eine an und für sich reine Luftart einige Zeit über Wasser aufbewahrt wird, nämlich Aufnahme von derjenigen Luftart, die das Wasser nothwendigerweise enthält. Sie bedeckten zu diesem Zwecke die Oberfläche des Wassers mit einer ca. 2 bis 3 cm dicken Oelschicht, wodurch die Auswechselung der Luftarten nur äusserst schwierig vor sich geht. Die Dampfdichte des Sauerstoffs wurde sowohl für die vollständig trockene, als für die mit Feuchtigkeit gesättigte Luftart bestimmt, im ersten Falle war die  $D_O = 1,1026$ , im letzteren  $D_O = 1,1027$ , folglich gänzlich übereinstimmend. Die  $D_H$  wurde dagegen nur bezüglich des mit Feuchtigkeit gesättigten Wasserstoffs  $= 0,0687$  bestimmt. Hieraus wurde alsdann das Atomgewicht des  $H = 6,239$  abgeleitet, welches mit der auf chemischem Wege gefundenen Zahl ziemlich übereinstimmte.

Weil Dumas und Boussingault bei ihren Untersuchungen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft (s. S. 138), die  $D_O = 1,1056$  von Berzelius und Dulong abweichend gefunden hatten, erschien auch eine erneuerte Bestimmung des Wasserstoffatomgewichts nothwendig. Dumas wiederholte deshalb<sup>1)</sup>, anfangs in Verbindung mit Stas, die Versuche über die Synthese des Wassers nach demselben Principe, dem Berzelius und Dulong gefolgt waren, doch in weit grösserem Maassstabe. Die Versuche sind S. 60 angeführt. Der berechnete wahrscheinlichste Mittelwerth ist  $H = 6,267$ . Dumas führte (S. 60 „d.“) eine Correction für die in der Schwefelsäure enthaltene Luft ein, durch welche Luft der entwickelte Wasserstoff sauerstoffhaltig, und das Atomgewicht des  $H$  zu hoch wird. Der arithmetische Mittelwerth wird alsdann zu 6,2575 reducirt. Es ist schwierig, hinsichtlich der Richtigkeit dieser Correction eine bestimmte Meinung zu haben, Berzelius legte

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3] VIII, 1843, 189.



derselben keine sonderliche Bedeutung bei, auch wird über die Art und Weise der Ausführung keine Erläuterung gegeben. Insofern nur diejenige Luft (Sauerstoff), welche von der Schwefelsäure gelöst erhalten werden kann, gemeint ist, kann man diese sicher als fast verschwindend betrachten; es ist überhaupt nicht gegeben, dass eine solche Luftart irgend einen Einfluss ausüben wird, da dieselbe möglicherweise schon in der Entwicklungsflasche mit dem Wasserstoffe in statu nascenti in Reaction getreten sein kann. — Schliesslich ist weder hinsichtlich dieses Falles, noch, falls die durch das Aufgiessen der Säure mechanisch mitgerissenen Luftblasen gemeint sind, darüber etwas angegeben, wie diese Grössen gemessen oder berechnet worden sind.

Auch scheinen die Curven der Versuche (S. 63, Fig. 2 bis 7) keine sichere Aufklärung über den Werth der Correction zu geben; doch ist Fig. 3 möglicherweise etwas regelmässiger gebildet; theilen wir diese in zwei symmetrische Theile, so nähert jeder Theil sich der ideellen Curve in Fig. 1. Solchergestalt ist die Correction folglich richtig vorgenommen.

Die sonstige Reinigung und das Trocknen des Wasserstoffs ist vollständig erreicht. Behufs des Trocknens wurde theils concentrirte Schwefelsäure, theils Phosphorsäureanhydrid angewendet (die entsprechenden Versuche sind S. 60 beziehungsweise mit *S* und *P* bezeichnet). Dass durch die Anwendung der Schwefelsäure kein Fehler veranlasst wird, ist schon S. 109 besprochen. Auch ergibt es sich bei der Betrachtung der berechneten Wahrnehmungsfehler, dass diese auf den Versuchen *S* und *P* gleichmässig vertheilt sind.

Melsens hatte im Dumas'schen Laboratorium gefunden, dass bei Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoff das reducirte Kupfer einen Theil des Wasserstoffs absorbirt, und um so mehr, je niedriger die Reductionstemperatur ist. Die Sauerstoffmenge wird hierdurch folglich zu niedrig gefunden. Für 240 g Kupfer beträgt der zurückgehaltene Wasserstoff jedoch nur 0,007 g, woraus Dumas berechnet, dass die in seinen Versuchen dargestellten 945,441 g Wasser statt 841,161 g Sauerstoff 841,293 g enthalten müssen, so dass das Verhältniss 8000 Thle. Sauerstoff: 990 Thle. Wasserstoff bleiben würde. Da indess eine Correction, in dieser Weise ausgeführt, voraussetzen würde, dass sämtliche Versuche unter ähnlicher Temperatur ausgeführt wären, was nicht der Fall war, ist es nicht wahrscheinlich, dass das corrigirte Resultat der Wahrheit näher käme, als das unmittelbar erhaltene; Dumas nimmt daher nur an, dass seine Zahl etwas zu hoch bestimmt ist, und dass 6,250 für *H* der wahre Werth sein würde. Hinsichtlich einer vollständigen Correction des erwähnten Fehlers, wäre eine Verbrennung des in jedem einzelnen Versuche reducirten Kupfers erforderlich.

Eine Fehlerquelle, auf welche Berzelius<sup>1)</sup> besonderes Gewicht legt,

---

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. 1843, S. 28.



bietet in diesem Versuche die Aufsammlung des Wassers im tropfbaren Zustande dar, indem der Wasserstoff am Schlusse jeden Versuches durch die atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben wird, absorbirt das gebildete Wasser nämlich nicht eine geringe Menge derselben, und dies kann ohne Zweifel eine Vergrösserung des Atomgewichts des Wasserstoffs zur Folge haben.

Schliesslich muss auch noch bemerkt werden, dass bei der Benutzung eines sehr complicirten Apparates, und den anstrengenden Versuchen, wohl fernere Fehler eingeführt werden können, theils solche, die von der Verdichtung der atmosphärischen Feuchtigkeit auf der Oberfläche des Apparates und Aehnlichem herrühren, theils solche, die durch Wägungsfehler entstehen. Die Bedeutung dessen darf keineswegs übersehen werden, namentlich da Dumas selbst ausspricht<sup>1)</sup>: „Il faut même ajouter que la durée nécessaire de ces opérations, en m'obligeant à prolonger le travail fort avant dans la nuit, en plaçant les pesées vers 2 ou 3 heures du matin dans la plupart des cas, constitue une cause d'erreur réelle. Je n'oserais pas assurer que de telles pesées méritent autant de confiance que si elles avaient été exécutées dans des circonstances plus favorables et par un observateur moins accablé de la fatigue inévitable après quinze ou vingt heures d'attention soutenue.“

Auch Erdmann und Marchand<sup>2)</sup>, welche gleichzeitig mit Dumas Versuche über die Zusammensetzung des Wassers ausführten, benutzten hier eine nahezu ähnliche Methode als dieser. Da sie auch den grössten Theil des gebildeten Wassers in tropfbarem Zustande auf sammelten, sind ihre Versuche mit denselben Fehlerquellen behaftet, wie diejenigen Dumas'. Vier Versuche ergaben, indem die Verbrennungsröhre im luftgefüllten Zustande sowohl vor als nach dem Versuche gewogen wurde, hinsichtlich der zum Vacuum reducirten Grössen:

1. 62,980 g Wasser enthielten:  
55,980 g Sauerstoff und 7,030 g Wasserstoff, d. i.  $H = 6,2825$ ,
2. 95,612 g Wasser enthielten:  
84,924 g Sauerstoff und 10,688 g Wasserstoff, d. i.  $H = 6,2925$ ,
3. 94,523 g Wasser enthielten:  
84,007 g Sauerstoff und 10,516 g Wasserstoff, d. i.  $H = 6,2590$ ,
4. 35,401 g Wasser enthielten:  
31,461 g Sauerstoff und 3,940 g Wasserstoff, d. i.  $H = 6,2630$ .

Zusammen 288,516 g Wasser enthielten 256,042 g Sauerstoff und 32,174 g Wasserstoff, folglich  $H = 6,2755$ .

Es ergab sich indessen, dass sowohl das Kupferoxyd als das metallische Kupfer atmosphärische Luft auf der Oberfläche verdichteten, was sie in besonderen Versuchen zu bestimmen suchten. Die Resultate

<sup>1)</sup> l. c. p. 196. — <sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. XXVI, 461.



dieser Versuche aber waren derart abweichend, dass Erdmann und Marchand selbst die hierauf beruhenden Correctionen als ziemlich fragliche betrachteten. Vier andere Versuche, wobei die Verbrennungsröhre im luftleeren Zustande sowohl vor als nach der Reduction gewogen wurde, wurden von ihnen ausgeführt und ergaben:

1. 41,664 g Wasser enthielten:

37,034 g Sauerstoff und 4,630 g Wasserstoff, d. i.  $H = 6,2510$ ,

2. 44,089 g Wasser enthielten:

39,195 g Sauerstoff und 4,894 g Wasserstoff, d. i.  $H = 6,2435$ ,

3. 53,232 g Wasser enthielten:

47,321 g Sauerstoff und 5,911 g Wasserstoff, d. i.  $H = 6,2455$ ,

4. 55,636 g Wasser enthielten:

49,460 g Sauerstoff und 6,176 g Wasserstoff, d. i.  $H = 6,2435$ .

Zusammen 194,621 g Wasser enthielten 173,010 g Sauerstoff und 21,611 g Wasserstoff, woraus  $H = 6,2455$ .

Auch unter diesen Versuchen hatte man nicht die besprochene, von Melsens beobachtete, Absorption des Wasserstoffs seitens des reducirten Kupfers berücksichtigt.

Erdmann und Marchand betrachteten indess das Resultat ihrer Versuche als eine vollständige Bestätigung der Angabe von Dumas, nämlich das Verhältniss:

$$O : H = 100 : 6,250 = 16 : 1.$$

Die Untersuchungen von Stas<sup>1)</sup> ergaben einen Unterschied des Stickstoffatomgewichts, je nachdem dasselbe aus dem Verhältnisse  $NH_4Cl : Ag$  oder aus der Synthese des Silbernitrats abgeleitet ist. Während man nämlich mit  $O = 16$  im ersten Falle  $NH_4 = 18,06$  erhielt, bekam man im letzteren  $N = 14,041$ . Stas vermuthete, dass dieser Unterschied eher davon herrührte, dass das Verhältniss  $O : H$  nicht genau  $16 : 1$  sei, als von einer fehlerhaften Bestimmung des  $N$ . Er hatte die Absicht, neue Versuche über die Synthese des Wassers vorzunehmen, was jedoch, so weit mir bekannt, nicht geschehen.

Ausser den genannten Versuchen erwähnt Dumas, dass er mit Boussingault zusammen die Dampfdichte des Wasserstoffs zwischen 0,0691 und 0,0695 liegend gefunden habe. Nach den Bestimmungen von Regnault<sup>2)</sup> ist die Dampfdichte des Wasserstoffs als Durchschnitt dreier nahezu übereinstimmender Versuche (0,06932; 0,06923; 0,06924) 0,06926, die mit  $D_o = 1,10563$ ,  $H = 6,265$  ergeben würde. Die Extreme sind 6,265 und 6,270, jedenfalls also grösser, als es die Hypothese Prout's verlangt.

---

<sup>1)</sup> Bull. de l'Acad. Belg. 1860, p. 335. — <sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. XXXV.



Dies letzte Resultat ist durch Versuche des Professors J. Thomsen<sup>1)</sup> im hohen Grade bestätigt worden. Durch Oxydirung eines genau bekannten Volumens Wasserstoff, theils durch Kupferoxyd, theils durch luftförmigen Sauerstoff, wurde in acht fast ganz übereinstimmenden Versuchen gefunden, dass 1 Liter trockener Wasserstoff, unter normalen Verhältnissen gemessen, bei der Verbrennung 0,8041 g Wasser giebt. 2 Liter Wasserstoff geben folglich 1,6082 g Wasser, während nach Regnault:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ Liter Sauerstoff} & = & 1,4293 \text{ g} \\ 2 \text{ „ Wasserstoff} & = & 0,1791 \text{ „} \\ \hline & & \text{Wasser} = 1,6084 \text{ g} \end{array}$$

Eine vollständigere Uebereinstimmung lässt sich kaum wünschen; und insofern die Messungen Regnault's richtig sind, haben wir hier also eine absolute Bestätigung der Angaben von Gay-Lussac und Humboldt über die Zusammensetzung des Wassers nach Volumen, und gleichzeitig auch eine Bestätigung des Atomgewichts des Wasserstoffs nämlich  $H = 6,265$ , oder mit  $O = 16$ ,  $H = 1,0024$ .

### Hg. Quecksilber.

Von den früheren Bestimmungen über die Zusammensetzung der Quecksilberoxyde führen wir hier nach Donovan<sup>2)</sup> eine Uebersicht an, in welcher die Sauerstoffmenge pr. 100 Thle. Quecksilber angegeben ist:

|                            | Oxydul | Oxyd  |
|----------------------------|--------|-------|
| Boerhave . . . . .         | —      | 10,00 |
| Kirvan . . . . .           | —      | 8,00  |
| Lavoisier . . . . .        | —      | 7,52  |
| Chaptal . . . . .          | —      | 11,10 |
| Bergmann . . . . .         | 3,10   | —     |
| Wenzel . . . . .           | 2,35   | —     |
| Fourcroy und Thenard . . . | 4,00   | 8,00  |
| Davy . . . . .             | 3,94   | 7,88  |
| Chenevix . . . . .         | 11,98  | 17,60 |
| Zaboda . . . . .           | 5,26   | 11,10 |
| Braamkamp . . . . .        | 8,10   | 11,10 |
| Paysse . . . . .           | 13—14  | 18—19 |
| Rose . . . . .             | —      | 9—10  |
| Richter . . . . .          | 5,5    | 8,03  |
| Scheerer . . . . .         | —      | 7,75  |
| Hildebrandt . . . . .      | —      | 8,70  |
| Döbereiner . . . . .       | 3,75   | 8,10  |

<sup>1)</sup> Tidsskrift for Physik og Chemie X, 36. — <sup>2)</sup> Schweigger's Journ. XXVIII, 259.



Man sieht, dass eine grosse Differenz der verschiedenen Versuche besteht; mehrere derselben deuteten doch darauf hin, dass die Sauerstoffmenge der beiden Stoffe sich verhalten wie 1:2. Dies wurde auch von Dalton behauptet, indem er sich darauf stützte, dass das Chlorid durch Zusammenreibung mit so vielem Metalle, als es selbst enthält, vollständig zu Chlorür umgebildet wird, und sowohl die Sauerstoffmenge als die Säure des „chlorwasserstoffsäuren Quecksilberoxyds“ sich gleichmässig auf die ganze Metallmenge vertheile. Hieraus folgten alsdann die Formeln der Oxyde  $\text{Hg}_2\text{O}$  und  $\text{HgO}$ , die später allgemeine Bestätigung erhielten.

Sefström fand, nach Berzelius<sup>1)</sup>, aus drei Versuchen, im rothen Oxyde auf 100 Thle. Metall 1) 7,89, 2) 7,9, 3) 7,99 Thle. Sauerstoff, und dem entspricht  $\text{Hg} = 1267,42; 1265,82; 1251,57$ ; als die genaueste giebt Berzelius die mittlere Zahl an.

Später suchte Donovan<sup>2)</sup> zwar das multiple Verhältniss des Sauerstoffs der beiden Oxyde zu verneinen, die Versuche aber, die er in dieser Beziehung anstellte, können einer nähern Prüfung gegenüber nicht bestehen.

Er stellte das Oxydul durch Zersetzung des Calomels mit Kalihydrat im grossen Ueberschusse dar, und nach dem Trocknen des Oxyds im Schatten werden durch Reiben in einem Mörser einzelne Quecksilberkugeln ausgepresst. 50 Gran des Stoffes wurden alsdann in eine 25 cm lange, an dem einen Ende geschlossene Glasröhre gelegt, und in einem Wasserstoffstrome erhitzt, wobei das reducirte Metall sich im kälteren Theile der Röhre absetzte. Im Oxydul fand er hierbei: 100 Thle. Metall: 4,12 Thln. Sauerstoff. Es geht indessen erstens aus Donovan's eigener Angabe hervor, dass das benutzte Oxydul zersetzt war und Ueberschuss an Oxyd enthielt, und ferner ist es, wie Meinecke in seiner Uebersetzung der Abhandlung Donovan's anführt, höchst wahrscheinlich, dass bei der Erhitzung Stoffverlust stattgefunden hat; jedenfalls findet man nichts darüber angegeben, inwiefern Maassregeln getroffen waren, um eine Explosion der gebildeten Knallluft zu verhindern. Aus dem rothen Oxyde, durch directe Erhitzung des Metalles dargestellt, erhält er bei einer ähnlichen Analyse, 100 Thle. Quecksilber: 7,28 Thln. Sauerstoff.

Thomson<sup>3)</sup> führt an, dass 27 Thle. reines Oxyd durch Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, Eindampfen zur Trockne im Sandbade, und darauf folgende Erhitzung, bis das Chlorid bis zur Mitte des Kolbens sich abgesetzt hatte, 34 Thle. Chlorid ergaben und schliesst hieraus, dass  $\text{Hg} = 1250$  ist; auch in diesem Falle lässt sich nicht ermessen, auf welche Weise ein Verlust vermieden wurde, obgleich dies einen zu hohen Werth für Hg ergeben würde.

---

<sup>1)</sup> Schweigger's Journ. XXII, 328. — <sup>2)</sup> Ebend. l. c. — <sup>3)</sup> First principles I, 424.



Turner<sup>1)</sup> erhielt aus dem Chloride, welches er mit Kalkwasser zersetzte, und darauf im Filtrate des ausgeschiedenen Oxydes die Chlormenge durch Fällung mit Silberlösung bestimmte, als Durchschnitt von drei Analysen, deren Einzelheiten indess nicht angegeben sind, das Verhältniss  $\text{Hg} : \text{Cl}_2 = 201 : 70,474$ , oder  $\text{Hg} = 1262,6$ , was als eine Bestätigung der von Sefström gefundenen Zahl zu betrachten ist.

Bei drei auf ähnliche Weise ausgeführten Analysen des Chlorürs, deren Details jedoch auch nicht angegeben wurden, erhielt er im Durchschnitt  $\text{Hg} : \text{Cl} = 201 : 35,35$ , folglich  $\text{Hg} = 1260,1$ .

Directe Versuche, durch Zersetzung des Oxydes in der Wärme angestellt, gaben eine etwas kleinere Zahl. Der freigemachte Sauerstoff strich erst durch eine enge Röhre mit metallischem Silber, und darauf über Goldblätter, wodurch er sich gegen Verlust an Quecksilber sicherte. Nach vollständiger Zersetzung wurde das Quecksilber wieder in trockener Kohlensäure destillirt. Zwei Versuche mit einem aus dem Nitrate durch Calcination dargestellten Oxyde ergaben:

|                                |                                |                      |
|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| 144,805 grains Quecksilber :   | 11,54 grains Sauerstoff, d. i. | $\text{Hg} = 1255,3$ |
| 125,98       "       "       : | 10,08       "       "       "  | $\text{Hg} = 1249,8$ |

Da indess das Oxyd salpetersäurehaltig gewesen war, wurden zwei andere Versuche mit einem Präparate, das von diesem Fehler befreit, aber nicht ganz frei von feuerbeständigen Bestandtheilen war, angestellt:

|                                 |                                |                      |
|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| 173,561 grains Quecksilber :    | 13,82 grains Sauerstoff, d. i. | $\text{Hg} = 1256,8$ |
| 114,294       "       "       : | 9,101       "       "       "  | $\text{Hg} = 1255,8$ |

Endlich wurde das Sublimat durch directe Bestimmung der Quecksilbermenge als Metall analysirt. Das Chlorid wurde mit Zinnchlorür gefällt, das reducirte Metall gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, worauf die Chlormenge als Gewichtsverlust berechnet wurde:

|                               |                               |                       |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 44,721 grains Quecksilber :   | 15,90 grains Chlor, d. i.     | $\text{Hg} = 1246,65$ |
| 73,09       "       "       : | 25,97       "       "       " | $\text{Hg} = 1247,42$ |

Obgleich Turner selbst den letzten Versuchen und den dabei gefundenen geringeren Atomgewichten keine grössere Bedeutung zulegte, erreichten diese doch später Bestätigung als die richtigsten.

Erdmann und Marchand<sup>2)</sup> bestimmten wiederum Hg direct durch Analyse des Oxyds. Sie stellten durch Glühen des Nitrates ein vollständig flüchtiges und salpetersäurefreies Oxyd dar, dies wurde durch Erhitzung in einer Verbrennungsröhre zersetzt, und das überdestillirte Metall in einer Vorlage, welche zum Theil einige Goldblätter behufs

1) Phil. Trans. 1833, p. 532. — 2) Journ. pr. Chem. 1844, XXXI, 392.



vollständiger Absorption der Quecksilberdämpfe enthielt, aufgesammelt. Um der wiederholten Oxydirung des reducirten Metalles, wenn es sich in einer Atmosphäre von freigewordenem Sauerstoffe befindet, zu entgehen, war in der Verbrennungsröhre vor dem Quecksilberoxyde eine Schicht von gut geglüheter Zuckerkohle und ferner eine Schicht reducirter Kupferspäne angebracht, wodurch aller Sauerstoff aufgenommen wurde. Der ganze Process wurde endlich in einem trockenen Kohlensäurestrom ausgeführt, und nach der Zersetzung wurde dieser durch einen trockenen Luftstrom, der zugleich die durch Verbrennung der Kohle gebildeten Wasserspuren entfernt, ersetzt. Im Versuche 3. wurde statt der Zuckerkohle Graphit angewendet; dies war jedoch nicht im Stande, allen Sauerstoff zu Kohlensäure umzubilden, was sich auch dadurch erwies, dass das gebildete Quecksilbermetall in diesem Versuche weit dickflüssiger von aufgelöstem Quecksilberoxyd war, als in den übrigen Versuchen.

| Quecksilberoxyd |           |  | Quecksilber |           | Proc.  | Hg     |
|-----------------|-----------|--|-------------|-----------|--------|--------|
| an der Luft     | im Vacuum |  | an der Luft | im Vacuum |        |        |
| 1. 81,999       | 82,007    |  | 75,9278     | 75,9347   | 92,594 | 1250,3 |
| 2. 51,0265      | 51,032    |  | 47,2495     | 47,2538   | 92,596 | 1250,7 |
| [3.] 84,4905    | 84,4996   |  | 78,243      | 78,2501   | 92,604 | 1252,1 |
| 4. 44,6235      | 44,6283   |  | 41,3215     | 41,3252   | 92,598 | 1251,1 |
| 5. 118,3938     | 118,4066  |  | 109,6308    | 109,6408  | 92,596 | 1250,6 |

Unter Ausschlussung des Versuches 3. ergaben 296,0748 g Oxyd 274,1545 g Quecksilber  $\text{Hg} = 1250,6$ .

Weil indess die Möglichkeit vorlag, dass Erdmann und Marchand nicht absolute Reinheit des Oxydes, namentlich hinsichtlich eines Gehaltes an Schwefelsäure erlangt hatten (sie hatten die Prüfungsweise in dieser Beziehung auch nicht angegeben), suchte Svanberg<sup>1)</sup> eine Methode zu finden, wonach er ihre Versuche zu controliren im Stande war. Er prüfte zu diesem Zwecke eine grosse Reihe verschiedener Verfahren, von denen jedoch keins es ermöglichte, ein genaues Resultat zu geben. Nur in der Zersetzung des Chlorids in der Hitze, mit Ueberschuss von Kalk und Kohle, fand er eine brauchbare Methode. Die entwickelten Dämpfe wurden zum Zwecke der vollständigen Reduction über eine glühende Mischung von Kalk und Kohle hingeleitet, indem während des ganzen Versuches ein Wasserstoffstrom durch die Reductionsröhre geleitet wurde. Für die verdrängte Luft wurde keine Correction eingeführt, und drei Analysen ergaben:

|       |                         |                         |                       |
|-------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1.    | 12,048 g Chlorid gaben  | 8,889 g Metall, d. i.   | $\text{Hg} = 1247,23$ |
| 2.    | 12,5290 „ „ „           | 9,2456 „ „ „            | $\text{Hg} = 1247,94$ |
| 3.    | 12,6491 „ „ „           | 9,3363 „ „ „            | $\text{Hg} = 1249,09$ |
| <hr/> |                         |                         |                       |
|       | 37,2261 g Chlorid gaben | 27,4709 g Metall, d. i. | $\text{Hg} = 1248,43$ |

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. XLV, 486.



Millon<sup>1)</sup> folgte einem ähnlichen Verfahren. Das durch Aether umkrystallisirte und darauf getrocknete und sublimirte Chlorid wurde durch Glühen in einer Verbrennungsröhre zwischen zwei Schichten Kalk in einem trockenen sauerstofffreien Wasserstoffstrome reducirt. Die Verbrennungsröhre lief an einem Ende zu einem birnförmigen Behälter aus, worin das reducirte Quecksilber sich verdichtete, und das nach dem Versuche abgeschnitten, gewogen, getrocknet und wiederum gewogen wurde. Hierbei erwies sich Folgendes:

1. 1,217 g Chlorid gab 0,899 g = 73,87 Proc. Quecksilber, d. i. Hg = 1253,0
2. 2,5785 g „ gaben 1,9035 g = 73,82 „ „ Hg = 1249,83

Es gelang sodann weder Svanberg noch Millon, genauere Resultate zu erzielen als Erdmann und Marchand; die von ersteren gefundenen Zahlen können höchstens als eine Bestätigung derjenigen, die Erdmann und Marchand fanden, dienen, nämlich dass Hg ca. 1250 ist; dem entspricht mit  $H = 1$ ,  $Hg = 199,54$ ; dem  $Hg = 1250,6$  entspricht  $Hg = 199,63$ .

Falls in den Versuchen Erdmann und Marchand's ein Verlust an Quecksilber stattgefunden hätte, würde dies bewirkt haben, dass das gefundene Atomgewicht einen Maximalwerth darstellte, es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, dass solches im wesentlichen Grade geschehen, indem ja umfassende Veranstaltungen getroffen waren, um diese Fehlerquelle zu vermeiden.

## J. Jod.

Kurz nach der Entdeckung des Jods im Jahre 1812 seitens des Salpeterkochers Courtois versuchte Davy das Atomgewicht des Stoffs zu bestimmen, theils durch Sättigung der Alkalihydrate mit freiem Jod, theils durch Zersetzung des Jodnatriums mittelst Schwefelsäure; er erreichte jedoch nur ein ziemlich unsicheres Resultat<sup>2)</sup>, nämlich  $J = \text{circa } 825$ .

Gay-Lussac<sup>3)</sup>, der gleichzeitig eine gründliche Untersuchung des Jods vornahm, erhielt eine weit genauere Zahl. Durch Erhitzung des Jods mit Zink und wenigem Wasser in einem geschlossenen Raume, wurde in drei Versuchen gefunden, dass 100 Thle. Jod sich mit 26,225 Thln. Zink verbanden, und da die hiermit äquivalente Sauerstoffmenge nach seinen eigenen Versuchen 6,422 betrug, leitete er hieraus das  $J = 781,05$  ab. Er fand ferner, dass das Kaliumjodat beim Erglühen 77,41 Proc. Jodkalium zurückliess, woraus er mit der

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. XX, 1291. — <sup>2)</sup> Phil. Trans. 1814, p. 87. — <sup>3)</sup> Ann. de chim. XCI.



Bestimmung des  $K = 244,6$  nach Berzelius,  $J = 783,03$  erhielt, also mit der früheren Zahl anscheinend übereinstimmend.

Die Bestimmung durch Hülfe von Zink muss indessen schon aus dem Grunde fehlerhaft sein, weil diese auf einer fehlerhaften Bestimmung der Zusammensetzung des Zinkoxydes basirt ist. Indessen wird man in der angegebenen Weise auch nicht leicht Jodzink von einer constanten Zusammensetzung erhalten können, indem theils Ueberschuss an Jod durch längeres Digeriren hiermit aufgenommen werden kann, und anderntheils das gebildete Jodzink leicht unter Ausscheidung von basischem Jodid zersetzt wird.

Prout<sup>1)</sup> fand bei Wiederholung des Versuches in ähnlicher Weise wie Gay-Lussac, dass 100 Thle. Jod nur 25,8 Thle. Zink aufnehmen.

Thomson<sup>2)</sup> berichtet, dass er auf diesem Wege nicht übereinstimmende Resultate erzielen konnte. Er schlägt deshalb ein anderes Verfahren ein, indem er findet, dass 20,5 g Jodkalium gerade durch eine Lösung von 20,75 g trockenen Bleinitrats zersetzt werden und nach Eindampfung des Filtrats 12,75 g Kaliumnitrat geben, woraus er eine ähnliche Zahl als Prout, nämlich  $J = 775$  (oder die Aequivalentzahl 1550) ableitet. Da das Jodblei, wie Berzelius bemerkt, indess keineswegs unlöslich ist, kann man auf diesem Wege keine genauen Resultate erlangen.

Ausser den besprochenen chemischen Versuchen hatte Gay-Lussac die Bestimmung der Dampfdichte des Jodwasserstoffs durch directe Wägung versucht<sup>3)</sup> und hierdurch in zwei Fällen 4,602 und 4,443 erhalten. Die letzte dieser Bestimmungen ist offenbar die am meisten richtige, jedoch ist diese auch zu hoch, da er eine vollständige Trockenheit des Jodwasserstoffes nicht erreichte. Deshalb giebt dieser Werth auch ein Atomgewicht des Jods, das von dem aus anderen Versuchen abgeleiteten stark abweicht, nämlich mit Benutzung der damals gültigen Dampfdichten des Wasser- und Sauerstoffs  $J = 816,7$  und mit Regnault's Zahl  $J = 797,5$ .

Als Dumas im Jahre 1827 seine Dampfdichtebestimmungen derjenigen Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig sind, veröffentlichte, war darunter auch die Dampfdichte des Jods als 8,716 bestimmt, woraus sich mit  $D_0 = 1,1056$ ,  $J = 788,35$  ergibt.

Diese Unsicherheit der vorhandenen Atomgewichtsbestimmungen veranlassten Berzelius<sup>4)</sup>, einige Versuche behufs vollständiger Umbildung des Jodsilbers zu Chlorid, durch Erwärmung in einem Chlorstrome, wonach das überschüssige Chlor durch einen atmosphärischen Luftstrom wieder ausgetrieben wurde, vorzunehmen:

<sup>1)</sup> Thomson's Ann. of Philos. IV, 323. — <sup>2)</sup> First principles I, 89. —

<sup>3)</sup> Ann. de chim. XLI, 15—16. — <sup>4)</sup> Vetensk. Akad. Handl. 1828, p. 115.



|    |                         |                      | mit<br>AgCl = 879,13 | mit<br>Stas' Zahl |
|----|-------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| 1. | 2,476 g Jodsilber gaben | 1,5155 g Chlorsilber | J = 789,91           | J = 790,19        |
| 2. | 5,000 „ „ „             | 3,062 „ „            | J = 789,135          | J = 788,94        |
| 3. | 12,212 „ „ „            | 7,4755 „ „           | J = 789,145          | J = 789,57        |

Zusammen: 19,688 g Jodsilber gaben 12,053 g Chlorsilber, woraus, mit den von uns benutzten Werthen für Ag und Cl,  $J = 789,34$  erhalten wird, welches mit den von Berzelius aus den beiden letzten Versuchen berechneten Zahlen übereinstimmte, welche er als die genauesten betrachtete, weil die Versuche mit den grössten Stoffmengen vorgenommen waren.

Nach Marignac war es jedoch nicht möglich, ein vollständig chlorfreies Jodpräparat, ohne durch Umbildung desselben zu Kaliumjodat und ohne wiederholte Umkrystallisation<sup>1)</sup>, zu erhalten. Auf diese Weise stellte er reines Jodkalium dar und bestimmte damit, wie viel Jodsilber aus einer gegebenen Gewichtsmenge des Silbers gebildet wurde:

1. 15,000 g Silber gaben 32,625 g Jodsilber, d. i. 217,50 Proc.
2. 14,790 „ „ „ 32,170 „ „ „ 217,51 „
3. 18,549 „ „ „ 40,339 „ „ „ 217,49 „

Darauf bestimmte er durch unvollständige Fällung der abgewogenen Mengen, und demnächst durch Vollendung der Fällung mittelst Titrirung, wie viel Silber von einer gegebenen Gewichtsmenge des Jodkaliums gefordert wird:

1. 2,483 g Jodkalium fordern 1,616 g Silber, d. i. 65,08 Proc.
2. 3,846 „ „ „ 2,503 „ „ „ 65,11 „
3. 5,268 „ „ „ 3,427 „ „ „ 65,05 „
4. 3,290 „ „ „ 2,141 „ „ „ 65,08 „
5. 16,642 „ „ „ 10,821 „ „ „ 65,02 „

Aus der ersten Versuchsreihe leitet Marignac  $J = 792,77$  ab, während man mit  $Ag = 674,61$ ,  $J = 792,67$  erhält; aus der letzten Reihe erhält er  $J = 792,80$ , während wir aus der Summe der Versuche 31,529 Thle. Jodkalium, 20,508 Thle. Silber,  $JK = 1037,15$ , folglich  $J = 192,58$  erhalten.

Dumas wiederholte dieselben Versuche, die Berzelius vorgenommen hatte, doch mit dem Unterschiede, dass er die ganze Untersuchung bei gewöhnlicher Temperatur, wobei nach Berzelius die Umbildung zu Chlorid nicht vollständig vor sich gehen konnte, unternahm und vollführte.

Um eine directe Bestimmung des K oder des Ag zu erhalten, hatte Millon<sup>2)</sup> wohl Analysen durch Glühen beziehungsweise des Kalium-

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. XXIV und Lehrbuch 5. Aufl. III, nach Bibl. univ. XLVI. — <sup>2)</sup> Ann. chim. et phys. [3] IX, 407.



jodats und des Silberjodats vorgenommen, jedoch mit stark abweichenden Resultaten, indem das Kaliumsalz in drei Versuchen:

1) 22,46; 2) 22,49; 3) 22,47 Proc. Sauerstoff abgab, d. i. durchschnittlich  
 $KJ = 1035,11$ ,

das Silbersalz in drei Versuchen:

1) 17,05; 2) 17,03; 3) 17,06 Proc. Sauerstoff abgab, d. i. durchschnittlich  
 $AgJ = 1459,63$ .

Aus der ersten Reihe erhält man mit  $K = 244,57$ ,  $J = 790,54$ , aus der letzten mit  $Ag = 674,61$ ,  $J = 785,02$ .

Die spätesten und genauesten Bestimmungen des Atomgewichts des Jods verdanken wir Stas<sup>1)</sup>. In Analogie der Bestimmungen des Cl und Br geschah auch die Bestimmung des J, durch Vergleich der Synthese des Jodids und der Analyse des Jodats.

Die Differenzsynthese des Jodsilbers wurde in zwei Versuchen in etwas verschiedener Weise vorgenommen. Das Silber, in Salpetersäure gelöst, wurde in dem einen Versuche mit Jodwasserstoff gefällt. Nach sorgfältiger und längerer Auswaschung durch Decantation in der Kälte, nebst Eindampfung des Waschwassers bei einer Temperatur von 120 bis 130° wurde der gebildete Niederschlag getrocknet, worauf er in demselben Kolben, worin er gebildet war, gewogen wurde. Im zweiten Versuche wurde das Silber, nach Lösung in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung, durch Behandlung mit einer hinreichenden Menge reiner und starker Schwefelsäure, bei einer unter dem Kochpunkte der Salpetersäure liegenden Temperatur, zu Sulfat umgebildet. Nachdem alles Nitrat vollständig durch Zusatz von wenigem Ammoniumsulfat, und hinreichender Erhitzung ohne Verlust an Silbersalz zersetzt war, wurde das gebildete Sulfat, das noch Ueberschuss an Schwefelsäure enthielt, wie auch etwas Ammoniumsulfat, in Wasser gelöst. Es wurde alsdann mit Jodwasserstoff im geringen Ueberschusse gefällt und stark geschüttelt, um auch das mit dem Jodsilber niedergerissene Sulfat zu zersetzen. Nach Klären in der Wärme bei einer Temperatur von 60 bis 70° und Auswaschung, wurde der Niederschlag bis auf 100° erwärmt, wodurch derselbe sich stark zusammenzog, in eine Kugelhöhle gebracht, in welcher alsdann die vollständige Trocknung, erst bei einer Temperatur von 100°, darauf von 200° geschah; schliesslich wurde der trockene Niederschlag zum Schmelzen erhitzt.

|    | Silber      |           | Jodsilber   |           | Jodsilber                |
|----|-------------|-----------|-------------|-----------|--------------------------|
|    | an der Luft | im Vacuum | an der Luft | im Vacuum | Proc.                    |
| 1. | 97,5955     | 97,3915   | 212,2655    | 212,2905  | 217,529                  |
| 2. | 43,5255     | 43,5281   | 94,6435     | 94,6984   | 217,536                  |
|    |             |           |             |           | Im Durchschnitt 217,5325 |

<sup>1)</sup> Mém. de l'acad. Belg. 1865.

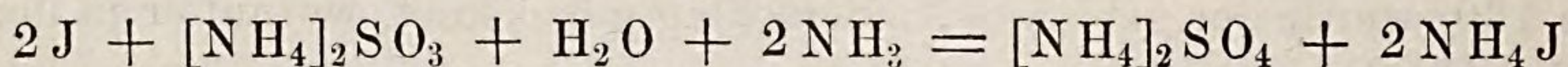
Sebelien, Atomgewichte.



Die „vollständige Synthese“ des Jodsilbers, worin nothwendigerweise „die Synthese durch Addition“ inbegriffen ist, bestimmte sowohl das Gewicht des angewendeten Jods und Silbers als das des gebildeten Jodsilbers.

1. Die einer abgewogenen Jodmenge entsprechende Menge des Silbers wurde, nach Prout's Zahl berechnet, wie oben angeführt, in Salpetersäure gelöst und zu Sulfat umgebildet. Der wässerigen Lösung dieses wurde wässerige schweflige Säure und darauf die abgewogene Jodmenge zugesetzt. Nach dem Klären der Flüssigkeit wurde hierin überschüssiger Jodwasserstoff gefunden, welcher durch Titrirung mit Silberlösung bestimmt wurde. In der Weise waren beide Bestandtheile des Jodids bestimmt. Nach dem Auswaschen wurde das Gewicht des Jodsilbers, wie oben erwähnt, durch Ueberführung und Wägung im Kugelrohre ermittelt. Von den unten angeführten Synthesen waren die unter 1. und 2. genannten nach dieser Methode ausgeführt.

2. Eine abgewogene Menge des Jods wurde durch eine titrirte Lösung von Ammoniumsulfid mit freiem Ammoniak vermisch zu Jodammonium nach der Gleichung:



umgebildet. Diese Lösung wurde in eine Lösung von Silbersulfat, die aus einer wie oben im Verhältnisse  $Ag : J = 108 : 127$  abgewogenen Menge Silber gebildet war, übergegossen. Im Uebrigen wurde der Versuch wie unter 1. angeführt, vorgenommen.

(Siehe erste Tabelle auf folgender Seite.)

A. ist aus dem Verhältnisse des angewendeten Jods und Silbers berechnet; B. aus dem des gebildeten Jodsilbers und des angewendeten Silbers.

Endlich wurde das Molekulgewicht des Jodsilbers direct im Verhältniss zum Sauerstoff, durch Analyse des Silberjodats, bestimmt.

Die vollständige Analyse wurde durch Zersetzung des Salzes bei Erwärmung in einem absolut reinen Stickstoffstrome ausgeführt. Der hierdurch frei gewordene Sauerstoff wurde als Kupferoxyd gewogen, indem der Gasstrom durch eine Röhre mit glühendem metallischem Kupfer, welches den Sauerstoff vollständig absorbirte, hindurchgeleitet wurde. Da es Stas nicht gelang, das Jodat im absolut wasserfreien Zustande zu erhalten, musste er speciell die Menge des Wassers, welche sich unter der Zersetzung bildete, bestimmen. In zwei Versuchen war die absolute Gewichtsmenge der betreffenden Stoffe.

(Siehe zweite Tabelle auf folgender Seite.)

Zum Ueberflusse unternahm er noch eine „Differenzanalyse“ des Salzes auf nassem Wege. Das bei einer Temperatur von  $180^\circ$  getrocknete Jodat wurde im Vacuum bis zum Schmelzen, doch ohne zer-



|                           | Abgewogenes Jod<br>absolutes Gewicht | Abgewogenes Silber<br>absolutes Gewicht | Zugesetztes Silber<br>unter dem Titriren | Summe des angewendeten Jods und Silbers | Gewonnenes Jodsilber<br>absolutes Gewicht | Für 100 Theile Silber |                       |
|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                           |                                      |                                         |                                          |                                         |                                           | Jodsilber A.<br>Proc. | Jodsilber B.<br>Proc. |
| 1.                        | 32,4665                              | 27,6092                                 | 0,0131                                   | 60,0888                                 | 60,0860                                   | 117,5390              | 117,529               |
| 2.                        | 46,8282                              | 39,8223                                 | 0,0182                                   | 86,6687                                 | 86,6653                                   | 117,5380              | 117,531               |
| 3.                        | 28,7552                              | 24,4532                                 | 0,0117                                   | 53,2201                                 | nicht bestimmt                            | 117,5318              | —                     |
| 4.                        | 44,7599                              | 38,0620                                 | 0,0175                                   | 82,8394                                 | 82,8375                                   | 117,5430              | 117,539               |
| 5.                        | 160,2752                             | 136,2952                                | 0,0595                                   | 296,6300                                | 296,6240                                  | 117,5420              | 117,538               |
| 6.                        | 96,7964                              | 82,3231                                 | 0,0370                                   | 179,1595                                | 179,1590                                  | 117,5300              | 117,530               |
| Im Durchschnitt . . . . . |                                      |                                         |                                          |                                         |                                           | 117,5371              | 117,5335              |

|    | Silberjodat | Freigewordenes Wasser | Jodsilber | Sauerstoff | Sauerstoff und Jodsilber | Differenz | Sauerstoff Proc. |
|----|-------------|-----------------------|-----------|------------|--------------------------|-----------|------------------|
| 1. | 98,3396     | 0,0715                | 81,5880   | 16,8815    | 98,2695                  | + 0,0015  | 16,976           |
| 2. | 156,8649    | 0,0790                | 130,1755  | 26,6084    | 156,7859                 | — 0,0020  | 16,972           |



setzt zu werden, erhitzt, und das hierbei frei gewordene Wasser mittelst eines trockenen Luftstromes durch einen Absorptionsapparat getrieben, wobei es bestimmt wurde. Das wiederum erstarrte Salz wurde in Ammoniakwasser vollständig gelöst, in der Kälte mit schwefliger Säure reducirt, und das gefällte Jodid dann in ähnlicher Weise, wie das unter „Br“ besprochene Bromid bei der analogen Analyse des Silberbromats behandelt. Die absoluten Gewichtsmengen waren:

| Silberjodat | Jodsilber | Sauerstoff | Procente Sauerstoff |
|-------------|-----------|------------|---------------------|
| 76,5561     | 63,5600   | 12,9961    | 16,9761             |

Aus diesen drei Versuchsreihen wird hinsichtlich AgJ abgeleitet: 1. 1467,201; 2. 1467,440; 3. 1467,190 oder als Mittelwerth AgJ = 1467,277, woraus in Verbindung mit obenstehender Zusammensetzung des Jodsilbers im Durchschnitt  $J = 792,67$ , oder mit  $H = 1$  berechnet,  $J = 126,538$  abgeleitet wird, und dies muss bis auf Weiteres als die genaueste Bestimmung des Jodatomegewichtes betrachtet werden.

## K. Kalium.

Als die Wärmecapacitätsbestimmungen des Silbers das alte Atomgewicht desselben auf die Hälfte reducirt hatte, wurde namentlich durch die Isomorphie der Natrium- und Silbersalze die Aufmerksamkeit Regnault's auf die Verwandtschaft der Silber- und Alkalimetalle hingeleitet, und die directe Bestimmung der Wärmecapacität, sowohl der Metalle als ihrer Verbindungen erwies, dass den Oxyden derselben die Formel  $R_2O$  beigelegt werden musste.

Die frühesten Bestimmungen des Atomgewichtes dieses Metalls konnten wegen der Ungenauigkeit der angewendeten Methoden nicht zu einem sicheren Resultate führen.

Um diejenige Menge des Sauerstoffs zu finden, womit das Metall sich verbindet, maassen Gay-Lussac und Thénard das Volumen des Wasserstoffs, welches bei Zersetzung des Wassers durch Kalium sich entwickelt. Auch Berzelius<sup>1)</sup> suchte durch Versuche mit metallischem Kalium die Zusammensetzung des Oxydes zu ermitteln, indem er jedoch das Amalgam als eine bequemere Form als das reine Metall ansah. Nach Behandlung des abgewogenen Amalgams mit Wasser wurde das Quecksilber zurückgewogen, das Kalium mit Chlorwasserstoffsäure zu Chlorid umgebildet, welches alsdann eingedampft, geschmolzen und gewogen wurde. Wie zu erwarten war, so zeigte die hieraus berechnete Zusammensetzung des Oxydes sich in drei Versuchen sehr verschieden (1. 82,17 Proc.; 2. 80 Proc.; 3. 82 Proc. Kalium). Nach

<sup>1)</sup> Gilbert's Ann. N. F. VII, 427.



Versuchen, die Davy<sup>1)</sup> in grösserem Maassstabe über denselben Gegenstand vorgenommen hatte, ergaben sich 85 Proc. Kalium.

In den Analysen der Salze fand man indess eine weit sicherere Methode. Berzelius<sup>2)</sup> ermittelte in zwei Versuchen, dass 10 g Chlorkalium durch Fällung mit Silbernitrat 19,24 g Chlorsilber gaben. In welcher Weise wir hieraus, in Verbindung mit der ebenfalls bekannten Zusammensetzung des Chlorsilbers,  $K = 244,925$  berechnen, ist schon unter „Ag“ erwähnt. Ebendasselbst wie auch zum Theil unter „Cl“ finden wir die späteren Versuche der Bestimmung des K besprochen, indem diese mit den Versuchen behufs Bestimmung des Ag und Cl identisch sind. Wir wollen deshalb nur kurz anführen, dass

Marignac im Jahre 1843  $K = 244,977$  fand, eine Bestimmung, die er im folgenden Jahre durch neue Versuche zu  $K = 244,47$  veränderte.

Pelouze<sup>3)</sup> fand durch Zersetzung des Kaliumchlorats in der Wärme  $KCl = 466,148$ ; später, im Jahre 1845<sup>4)</sup>, durch Fällung von Chlorkalium, aus umkrystallisirtem und bei einer Temperatur von  $200^{\circ}$  getrocknetem Kaliumchlorat dargestellt, mit einer bestimmten in Salpetersäure gelösten Menge Silbers, dass  $KCl = 466,25$ , woraus er mit  $Cl = 221,60$ ,  $K = 244,65$  berechnete. Die Einzelheiten der Versuche sind nicht angegeben.

Maumené fand im Jahre 1846  $KCl = 463,95$ , also bedeutend niedriger als bei den anderen Versuchen, die ihre schliessliche Bestätigung durch Stas erhielten, indem er  $KCl = 466,19$ , und  $K = 244,57$  oder mit  $H = 1$ ,  $K = 39,028$  erhielt.

## N. Stickstoff.

Dalton bestimmte das Atomgewicht des Stickstoffs aus den Oxyden desselben, indem er annahm, dass das Stickoxyd, welches das geringste specifische Gewicht besitzt, auch die einfachste Zusammensetzung darbietet, d. h. eine zweifache Verbindung von der Formel  $NO$  darstellt. Nach Davy und Cavendish' Versuchen führt er an:

---

<sup>1)</sup> Berzelius, Afhdl. i Fys. etc. III, 249. — <sup>2)</sup> Berzelius, ebend. V, 385. — <sup>3)</sup> Compt. rend. XV, 959. — <sup>4)</sup> Ebend. XX, 1051.



| Dampfdichte                                             | Zusammensetzung |            |   |             |           |
|---------------------------------------------------------|-----------------|------------|---|-------------|-----------|
|                                                         | Stickstoff      | Sauerstoff |   |             |           |
|                                                         | Proc.           | Proc.      |   |             |           |
| Stickoxyd . . . . 1,102                                 | 1. 46,6         | + 53,4     | = | 6,7 : 7     | Davy      |
|                                                         | 2. 44,2         | + 55,8     | = | 5,5 : 7     |           |
|                                                         | 3. 42,3         | + 57,7     | = | 5,1 : 7     |           |
| Stickoxydul . . . . 1,614                               | 1. 63,5         | + 36,5     | = | 2 × 6,1 : 7 | Davy      |
|                                                         | 2. 62           | + 38       | = | 2 × 5,7 : 7 |           |
|                                                         | 3. 61           | + 39       | = | 2 × 5,4 : 7 |           |
| „Salpetersäure“ . . 2,444<br>(d. i. Untersalpetersäure) | 1. 29,5         | + 70,5     | = | 5,8 : 7 × 2 | Cavendish |
|                                                         | 2. 29,6         | + 70,4     | = | 5,9 : 7 × 2 |           |
|                                                         | 3. 28           | + 72       | = | 5,4 : 7 × 2 |           |
|                                                         | 4. 25,3         | + 74,6     | = | 4,7 : 7 × 2 |           |

Die hieraus folgenden Formeln sind also  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$ .

Wie man ersieht, hat Dalton in den Versuchen das Sauerstoffatom  $= 7$  gerechnet und die Mittelzahl sämtlicher Versuche, die im Uebrigen ausserordentlich verschiedene Resultate ergeben, musste alsdann  $\text{N} = 5,63$  betragen. Er betrachtet diesen Werth jedoch als zu hoch, obgleich er selbst<sup>1)</sup> ausspricht: „As far as the specific gravities of the two simple gases are indicative of the weights of their atoms, we should conclude, that an atom of azote is to one of oxygen as 6 to 7 nearly.“ Dies berücksichtigt er jedoch nicht, nimmt aber selbst behufs Controlirung dieser Zahlen Versuche über die Zusammensetzung der Oxyde vor, und findet in der Weise, dass  $\text{N} = 5,1 - 5,2$  mit  $\text{O} = 7$ ; mit  $\text{O} = 100$  erhält man  $\text{N} = 72,86$  bis  $74,29$ . Obgleich seine Versuche nur selten zu einem richtigen Resultate führen, haben diese doch historisches Interesse, weil sie wegen der Aufmerksamkeit, die Dalton denselben widmet, besonders dazu dienen, seine Bedeutung als chemischer Experimentator zu beleuchten. Wir wollen deshalb die Versuche etwas näher betrachten.

Mittelst atmosphärischer Luft verdünnt er reinen Sauerstoff, bis die Mischung nach Volumen 29 Proc. Stickstoff enthält, ungefähr das Verhältniss, welches zur Bildung der Untersalpetersäure erforderlich ist. 50 Vol. dieses Gemisches werden in einem Eudiometer eingeschlossen und, indem sie während längerer Zeit der Einwirkung elektrischer Funken ausgesetzt waren, wurde das Volumen zu 13 Vol. verkleinert, welche aus  $3\frac{1}{2}$  Vol. Stickstoff +  $9\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff (d. i. 27 Proc. Stickstoff + 73 Proc. Sauerstoff) bestanden. 29 Proc. Stickstoff wären folglich zur Bildung der Untersalpetersäure nicht genügend gewesen. Man hat nun:

<sup>1)</sup> New system II, 316.



|                         |           |                   |                  |
|-------------------------|-----------|-------------------|------------------|
| ursprünglich . . . . .  | 50 Vol. = | 14,5 Stickstoff + | 35,5 Sauerstoff  |
| Rest . . . . .          | 13 „ =    | 3,5 „ +           | 9,5 „            |
| <hr/>                   |           |                   |                  |
| folglich verschwunden . | 37 Vol. = | 11,0 Stickstoff + | 26,0 Sauerstoff, |

d. i. nach Volumen 30 Proc. Stickstoff und 70 Proc. Sauerstoff, oder in Gewicht mit den von Dalton benutzten  $D_N = 0,966$  und  $D_O = 1,127$  umgesetzt: 26,9 Proc. Stickstoff und 73,1 Proc. Sauerstoff, welches unter Annahme der Formel  $\text{NO}_2$  hinsichtlich der gebildeten Verbindung  $N = 5,16$  ( $O = 7$ ) giebt.

In dieser Beziehung lässt sich aber Verschiedenes bemerken.

1. Es ist nicht angegeben, ob der Versuch über Wasser oder mit den trockenen Luftarten über Quecksilber ausgeführt ist. Im letzteren Falle wird nur Untersalpetersäure, die sich nicht weiter umsetzt, gebildet, während diese Verbindung bei Anwesenheit von Wasser, und dies ist wohl in den Versuchen Dalton's der Fall gewesen, sich zu Stickoxyd und Salpetersäure umbildet<sup>1)</sup>; letztere, die Dalton als eine Lösung von Untersalpetersäure in Wasser betrachtet, bringt ihn dazu, den complicirten Vorgang zu übersehen.
2. Es ist ersichtlich, dass die bei diesem Versuche gefundene Zusammensetzung des gebildeten Stoffes ebenso wohl durch die Formel  $\text{N}_2\text{O}_3$  wie mit der Formel  $\text{NO}_2$  ausgedrückt werden kann. Im ersteren Falle würde man  $N = 6,45$  erhalten, welche Zahl von der Mittelzahl 5,8 der in vorstehender Tabelle angeführten Werthe nicht mehr als 5,6 von dieser Zahl abweicht.
3. Nur ein einzelner Versuch wurde vorgenommen (eine Einwendung, die mit Recht gegen mehrere der Atomgewichtsbestimmungen Dalton's gemacht worden ist).

Um auch die Zusammensetzung des Stickoxyduls zu ermitteln, verbrennt er dasselbe mit Wasserstoff und findet, dass ein Gemisch gleicher Volumina der Luftarten ein Stickstoffvolumen zurücklässt, das ebenso gross ist als jedes der anderen; da nun aber der Wasserstoff sein halbes Volumen an Sauerstoff verbraucht, so besteht 1 Vol. Stickoxydul aus 1 Vol. Stickstoff und  $\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff. Rechnet er nun

$$1 \text{ Vol. Stickstoff} = 0,966$$

$$\frac{1}{2} \text{ „ Sauerstoff} = 0,544$$

---


$$\text{so erhält er } 1 \text{ Vol. Stickoxydul} = 1,510,$$

während ein von ihm selbst vorgenommener Versuch direct über die Dampfdichte des Stickoxyduls hierfür 1,614 ergiebt. Er suchte die Erklärung dieser Abweichung in dem Umstande, dass möglicherweise

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut I. Bd., II. Abth., S. 469.



die Sauerstoffmenge, wegen der Bildung einiger Salpetersäure, zu klein gefunden worden. Deshalb benutzte er die direct gefundene Dampfdichte und berechnet hieraus die Zusammensetzung des Stickoxyduls nach Gewicht: 60 Proc. Stickstoff + 40 Proc. Sauerstoff, d. i.  $N = 5,25$ . In diesem Falle wäre es jedoch besser gewesen, wenn er die theoretische Zahl der Dampfdichte benutzt hätte, namentlich da die besprochene Salpetersäurebildung nicht bestimmt nachgewiesen war. Die Dampfdichte, welche von Dalton berechnet ist, ist in der That dem richtigen Werthe  $1,5233^1)$  sehr nahestehend. Er würde hieraus die Zusammensetzung 64 Proc. Stickstoff + 36 Proc. Sauerstoff, folglich  $N = 6,2$  erhalten haben, was eine Bestätigung der Zahl Davy's ist (Stickoxydul 1. s. die Tabelle); auch ist dies die Mittelzahl mehrerer von Dalton in ähnlicher Weise angestellter Versuche.

Die unter 2. aufgeführten Versuche mit Stickoxydul wurden von Davy durch Verbrennung des Stickoxyduls, theils mittelst Phosphorwasserstoff, theils mittelst Kohlenstoff ausgeführt. Dalton wiederholte diese Versuche und fand, dass im ersten Falle wie oben ein ähnliches Volumen Stickstoff zurückgelassen wurde; im letzteren Falle dahingegen erhält man aus 21 Vol. Stickoxydul: 21,5 Vol. Stickstoff und 11,5 Vol. Kohlensäure; diese enthalten, weiss man, gleich viele Volumen Sauerstoff. Indem er nun voraussetzt, dass die Unreinheiten der angewendeten Luftart 1 Vol. ausmacht, erhält man, dass 20 Vol. reines Stickoxydul 11,5 Vol. Sauerstoff enthalten. Da nun:

$$\begin{array}{l} 20 \text{ Vol. Stickoxydul} = 32,28 \text{ (mit } D_{\text{NO}_2} = 1,1614 \text{ s. o.)} \\ 11,5 \text{ Vol. Sauerstoff} = 12,96 \end{array}$$

so wird die Stickstoffmenge = 19,32 sein,

woraus er 60 Proc. Stickstoff + 40 Proc. Sauerstoff, d. i.  $N = 5,25$  (eigentlich 59,6 Proc. Stickstoff + 40,4 Proc. Sauerstoff, d. i.  $N = 5,16$ ) berechnet.

Behufs des Vergleiches wird angeführt, dass, insofern man nicht diese Correction hinsichtlich der Unreinheiten (Stickstoff) vornimmt, man die Zusammensetzung 61,8 Proc. Stickstoff + 38,2 Proc. Sauerstoff, d. i.  $N = 6,7$  erhält; eine Veränderung aber, die so grosse Verschiedenheiten der Resultate hervorbringt, darf, wie hier geschehen, nicht nach blosser Voraussetzung vorgenommen werden.

Ein Versuch mit Stickoxydul wird ausgeführt, indem man elektrische Funken durch dieses Gas hindurchschlagen lässt und die dadurch entstandene Volumenverminderung beobachtet. In einem Eudiometer über Wasser erhielt er aus 100 Vol. reinem Stickoxyd 24 Vol. Stickstoff. Hieraus schliesst er, dass die eine Hälfte des vorhandenen Stickstoffs frei geworden ist, während der Sauerstoff desselben sich mit dem

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut.



Reste des Stickoxyduls zu „nitric acid“ (siehe S. 8) verbunden hat, oder mit anderen Worten, dass 100 Vol. Stickoxydul 48 Vol. Stickstoff enthalten, von denen 24 Vol. durch die Einwirkung der Elektrizität freigemacht werden, während die übrigen mit der ganzen Sauerstoffmenge „nitric acid“ bilden, welche vom Wasser absorbiert wird. Hieraus erhält Dalton nun, indem er wie Davy  $D_{NO} = 1,10$  und  $D_N = 0,966$  setzt, die gewichtsprocentische Zusammensetzung: 42,2 Proc. Stickstoff + 57,8 Proc. Sauerstoff, d. i.  $N = 5,11$ ; er hätte jedoch ebenso gut die Volumenzusammensetzung 48 Vol. Stickstoff + 52 Vol. Sauerstoff in Gewicht umsetzen können, dies würde 44,2 Proc. Stickstoff + 55,8 Proc. Sauerstoff, d. i.  $N = 5,6$  ergeben haben. In Uebereinstimmung hiermit steht die von Bérard gefundene  $D_{NO} = 1,04$ , welche auf die Berechnung des letzten Versuches angewendet,  $N = 5,6$  geben würde.

Von weit grösserer Bedeutung als die mehr oder weniger zuverlässigen Zahlen, welche aus den Versuchen Dalton's sich ableiten lassen, ist Berzelius' Bestimmung aus der Zusammensetzung des Bleinitrats. In dem genauesten seiner Versuche über die Zersetzung dieses Salzes durch Glühen findet er, dass es aus 67,31 Proc. Bleioxyd und 32,69 Proc. Salpetersäure besteht. Aus der Formel der Salpetersäure, die er ursprünglich als  $N_2O_6$  betrachtet, berechnet er alsdann mit  $O = 100$ ,  $N = 79,451$ <sup>1)</sup>; später, als er die Formel  $N_2O_5$  annimmt, wird  $N = 89,725$ , oder mit dem nun geltenden Atomgewichte des Pb [1293],  $N = 88,252$ .

Als er mit Dulong<sup>2)</sup> zusammen die Dampfdichte des Stickstoffs zu 0,976 bestimmt, indem er behufs Darstellung des Stickstoffs, Zersetzung des Ammoniaks mit Chlor anwendet, leitet er hieraus  $N = 88,518$  ab.

Sowohl Prout<sup>3)</sup> als Thomson<sup>4)</sup> fanden beim Vergleich der Dampfdichte des Stickstoffs und Sauerstoffs  $N = 87,50$ . Dies fand Thomson auch bei Doppelzersetzung des Bleinitrats mit Natriumsulfat und des Silbernitrats mit Chlornatrium, indem alle Stoffe genau in dem Verhältnisse, wie sie einander fällen, abgewogen waren, bestätigt.

Als Turner<sup>5)</sup> im Jahre 1833 eine Controlbestimmung mehrerer Atomgewichte vornahm, bestätigte er ganz die Richtigkeit der von Berzelius gefundenen Zahl für N. Er bildete das Silbernitrat zu Chlorid, das Blei und Baryumsalz zu Sulfat um, und erhielt bei diesen Analysen im Durchschnitt  $N = 88,44$ .

Bei den Versuchen Penny's im Jahre 1839, die  $N = 87,6$  ergaben, zeigte sich bei der Umbildung des Natriumnitrats zu Chlor-

---

<sup>1)</sup> Thomson's Annals of philos. II—III. — <sup>2)</sup> Ann. chim. et phys. p. 15. — <sup>3)</sup> Thomson's Annals of philos. VI, 321. — <sup>4)</sup> First principles I, 94. — <sup>5)</sup> Phil. Trans. 537.



natrium hinsichtlich des Stickstoffs eine Annäherung zur Prout'schen Hypothese, welche neue Versuche nothwendig machte.

Svanberg<sup>1)</sup> wiederholte deshalb<sup>2)</sup> die von Berzelius vorgenommene Analyse des Bleinitrats und fand in vier Versuchen, dass 100 Thle. des Salzes zurückliessen:

|    |         |                        |               |
|----|---------|------------------------|---------------|
| 1. | 67,4030 | Thle. Bleioxyd, woraus | $N = 87,1210$ |
| 2. | 67,4036 | „ „ „                  | $N = 87,1395$ |
| 3. | 67,4043 | „ „ „                  | $N = 87,1780$ |
| 4. | 67,3956 | „ „ „                  | $N = 87,3190$ |

Die Mittelzahl der vier Versuche, welche mit der von Berzelius gefundenen Zahl für  $Pb = 1294,259$  berechnet sind, ergiebt  $N = 87,1894$ ; mit  $Pb = 1293$  wird die noch kleinere Zahl  $N = 87,109$  erhalten.

Gleichzeitig nahmen Dumas und Boussingault<sup>3)</sup> bei ihren Untersuchungen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft Bestimmungen über die Dampfdichte des Stickstoffs und Sauerstoffs vor. Sie fanden hierbei für Sauerstoff, aus Braunstein und concentrirter Schwefelsäure entwickelt, die  $D_O$  in drei Versuchen: 1. 1,1055; 2. 1,1058; 3. 1,1057; ebenso für Stickstoff, aus atmosphärischer Luft dargestellt, die  $D_N = 1. 0,970$ ; 2. 0,972; 3. 0,974, oder im Durchschnitt  $= 0,972$ . Sie füllten, im Gegensatze zu dem Verfahren früherer Experimentatoren, den luftleeren Ballon direct aus dem Entwicklungsapparate, wobei sie diejenigen Fehlerquellen, die hinsichtlich der Verunreinigung der Luftarten bei Berührung mit luftgesättigten Flüssigkeiten entstehen, vermeiden konnten. Aus den gefundenen Werthen wurde  $N = 87,908$  abgeleitet. Ungefähr gleichzeitig unternahm Regnault<sup>4)</sup> seine Dampfdichtebestimmungen der Luftarten; aus  $D_N = 0,97137$  und  $D_O = 1,10563$  wurde  $N = 87,86$  erhalten.

Pelouze<sup>5)</sup> bestimmte durch Titrirung die zur vollständigen Doppelzersetzung erforderlichen Mengen des Silbers und Chlorammoniums; er stellte zwei Versuche, theils mit krystallisirtem (1.), theils mit sublimirtem (2.) Chlorammonium an.

|                           |     |                      |        |                     |              |
|---------------------------|-----|----------------------|--------|---------------------|--------------|
| 1.                        | 100 | Thle. Silber fordern | 49,556 | Thle. Chlorammonium | $N = 87,61$  |
| 2.                        | 100 | „ „ „                | 49,517 | „ „ „               | $N = 87,35$  |
| Im Durchschnitt . . . . . |     |                      |        |                     | $N = 87,48.$ |

<sup>1)</sup> In Ann. chim. et phys. [3] IX, 254 finde ich genau dieselben Versuche in einem Briefe von Th. Anderson an Dumas mitgetheilt. Möglicherweise sind die Versuche von Anderson und Svanberg in Gemeinschaft ausgeführt. — <sup>2)</sup> Berzelius' Jahresber. XXII, 38. — <sup>3)</sup> Ann. chim. et phys. [3] III, 268. — <sup>4)</sup> Journ. pr. Chemie S. 35. — <sup>5)</sup> Berzelius' Jahresber. XXIV und Berzelius' Lehrbuch 5. Aufl. III, nach Bibl. univ. XLVI.



Die Berechnung ist mit  $\text{Ag} = 674,61$ ;  $\text{Cl} = 221,62$ ;  $\text{H} = 6,265$  ausgeführt. Pelouze erhielt mit den Werthen Berzelius'  $\text{N} = 1. 87,79$ ;  $2. 87,39$  oder im Durchschnitt  $\text{N} = 87,59$ .

Marignac ermittelte theils aus  $\text{AgNO}_3$ , theils aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das Atomgewicht des Stickstoffs. Zu dem Ende stellte er drei Versuchsreihen an.

1. Die Menge des Nitrats, welche aus einer gegebenen Menge des Silbers erhalten werden kann, wurde bestimmt. Das Silber wurde sorgfältig in Salpetersäure gelöst, und die bei der Gasentwicklung fortgerissene Menge, durch Fällung des Destillates mit Chlornatrium, für sich bestimmt. Alsdann wurde die Silberlösung bis zur Trockne eingedampft und geschmolzen, wobei Marignac, die Nothwendigkeit, den letzten Ueberschuss an Säure auszutreiben, in Betracht ziehend, das Silbernitrat längere Zeit 1 bis  $2^\circ$  über dem Schmelzpunkte hielt:

|                    |                       |                         |               |
|--------------------|-----------------------|-------------------------|---------------|
| [1.] <sup>1)</sup> | 63,987 g Silber gaben | 108,608 g Nitrat, d. i. | 157,433 Proc. |
| 2.                 | 57,844 „ „ „          | 91,047 „ „ „            | 157,401 „     |
| 3.                 | 66,436 „ „ „          | 104,592 „ „ „           | 157,433 „     |
| 4.                 | 70,340 „ „ „          | 110,718 „ „ „           | 157,407 „     |
| 5.                 | 200,000 „ „ „         | 314,894 „ „ „           | 157,447 „     |

---

394,620 g Silber gaben 621,251 g Nitrat.

Mit  $\text{Ag} = 674,505$  erhält Marignac  $\text{N} = 87,510$ , während mit  $\text{Ag} = 674,61$ ,  $\text{N} = 87,68$  wird.

2. Es wurde diejenige Menge Chlorkalium, welche zur vollständigen Fällung einer abgewogenen Menge Silbernitrats erforderlich ist, bestimmt:

|      |                             |                           |               |
|------|-----------------------------|---------------------------|---------------|
| [1.] | 1,849 g Chlorkalium fordern | 4,218 g Silbersalz, d. i. | 228,123 Proc. |
| [2.] | 2,473 „ „ „                 | 5,640 „ „ „               | 228,063 „     |
| [3.] | 3,317 „ „ „                 | 7,565 „ „ „               | 228,067 „     |
| 4.   | 2,926 „ „ „                 | 6,670 „ „ „               | 227,956 „     |
| 5.   | 6,191 „ „ „                 | 14,110 „ „ „              | 227,911 „     |
| 6.   | 4,351 „ „ „                 | 9,918 „ „ „               | 227,835 „     |

Die in den drei ersten Versuchen etwas höher erhaltene Zahl kommt daher, dass hier ein nicht umkrystallisirtes Silbersalz benutzt wurde; wird deshalb die Summe der drei letzten Versuche genommen, erhält man: 13,468 Thle. Chlorkalium fordern 30,698 Thle. Silbernitrat, welches mit  $\text{KCl} = 466,19$  und  $\text{Ag} = 674,61$ ,  $\text{N} = 87,99$  ergiebt.

3. In ähnlicher Weise, wie viel Chlorammonium zur Fällung einer abgewogenen Menge Silbers erfordert wird:

---

<sup>1)</sup> Dieser Versuch enthält augenscheinlich einen Druckfehler, weshalb wir ihn nicht mitrechnen.



|    |                        |                                           |
|----|------------------------|-------------------------------------------|
| 1. | 8,063 g Silber fordern | 3,992 g Chlorammonium, d. i. 49,506 Proc. |
| 2. | 9,402 „ „ „            | 4,656 „ „ „ 49,521 „                      |
| 3. | 10,339 „ „ „           | 5,120 „ „ „ 49,521 „                      |
| 4. | 12,497 „ „ „           | 6,191 „ „ „ 49,540 „                      |
| 5. | 11,337 „ „ „           | 5,617 „ „ „ 49,546 „                      |
| 6. | 11,307 „ „ „           | 5,595 „ „ „ 49,483 „                      |
| 7. | 4,326 „ „ „            | 2,143 „ „ „ 49,538 „                      |

67,271 g Silber fordern 33,314 g Chlorammonium,

woraus Marignac  $N = 87,655$  erhält, während wir mit den nun geltenden Werthen des Ag, H und Cl,  $N = 87,40$  erhalten.

Stas hat eine grosse Menge Versuche hinsichtlich der Bestimmung des N angestellt.

### 1. Aus der Synthese des Silbernitrats<sup>1)</sup>.

Nachdem das Silber in Salpetersäure vollständig gelöst, und unter allen Vorsichtsmaassregeln gegen Stoffverlust bis zur Trockne eingedampft war, wurde das Salz geschmolzen, während ein Luftstrom, welcher durch glühendes Kupferoxyd von allen organischen Stoffen befreit, und demnächst gehörig durch Chlorcalcium getrocknet worden war, durch den Behälter hindurchgeleitet wurde. Nachdem das Gewicht hierdurch constant geworden, zeigte er, dass unter fortgesetzter Erhitzung im Vacuum bis zum Schmelzen, ferner kein Gewichtsverlust eintrat.

|      |                        |                                                |
|------|------------------------|------------------------------------------------|
| 1.   | 77,2684 g Silber gaben | 121,6749 g geschm. Nitrat, d. i. 157,474 Proc. |
| 2.   | 99,9925 „ „ „          | 157,4770 „ „ „ 157,481 „                       |
| 3.   | 199,9860 „ „ „         | 314,9330 „ „ „ 157,477 „                       |
| 4.   | 299,9960 „ „ „         | 472,4030 „ „ „ 157,471 „                       |
| 5.   | 300,0000 „ „ „         | 472,4110 „ „ „ 157,470 „                       |
| 6.   | 404,9970 „ „ „         | 637,7130 „ „ „ 157,463 „                       |
| [7.] | 200,0000 „ „ „         | 314,9010 „ „ „ 157,460 „                       |
| 8.   | 200,0000 „ „ „         | 314,9380 „ „ „ 157,488 „                       |

Im Durchschnitt . . . . 157,472 Proc.

Die Versuche 1. bis 6. sind in Behältern von Glas, die Versuche 7. bis 8. in Platinabehältern ausgeführt. Der siebente Versuch ist nicht mit berechnet, weil bei der Lösung des Metalls ein Verlust entstand. Sämmtliche Werthe sind auf Vacuum reducirte Gewichte. Wir berechnen aus diesen Versuchen  $N = 87,72$ , während Stas, der im Jahre 1860 noch  $Ag = 674,644$  (107,943) annahm,  $N = 87,76$  erhielt.

Aus zwei später angestellten Versuchen<sup>2)</sup> wurde erhalten:

<sup>1)</sup> Bull. de l'acad. Belg. 1860 [2] X. — <sup>2)</sup> Mém. de l'acad. Belg. 1865.



1. 136,2952 g Silber gaben 214,6462 g geschm. Nitrat = 157,488 Proc.
  2. 82,3231 „ „ „ 129,6420 „ „ „ = 157,480 „
- Im Durchschnitt 157,484 Proc., woraus sich N = 87,764 ergab.

## 2. Die Bestimmung des Verhältnisses $\text{Ag}:\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Stas war der Meinung, dass die verhältnissmässig grosse gegenseitige Abweichung, die man zwischen den zu diesem Zwecke angestellten Versuchen Marignac's findet, von der Schwierigkeit bei der Herbeischaffung eines vollständig neutralen Chlorammoniums herrührte. Er bestimmte deshalb in jedem einzelnen Versuche, durch Titrirung mit Kalkwasser, die Säurehaltigkeit des Salzes, und falls diese von einem wirklichen Ueberschusse an Säure herrührte, berechnete er diejenige Menge des Ammons, die zur vollständigen Neutralisation erforderlich war. Da indessen selbst ein durch Anwesenheit eines grossen Ueberschusses von Ammon dargestelltes Präparat eine kennbar saure Reaction zeigte, so dass diese wahrscheinlich zum Theil schon dem Salze in normalem Zustande zukam, wurde es unmöglich, den wirklichen Ueberschuss an Säure zu bestimmen.

Die Versuche 1. bis 4. sind mit Proben des Chlorammoniums, welche durch sorgfältige Reinigung der Handelswaare dargestellt sind, vorgenommen; es ist jedoch ersichtlich, dass die Proben einen sehr verschiedenen Säuregehalt erweisen. Die folgenden zehn Versuche sind mit Proben, welche durch vorhandenen Ueberschuss an Ammoniak dargestellt sind, vorgenommen, und zeigen eine grössere gegenseitige Uebereinstimmung; nur diese sind bei Berechnung der Mittelzahl benutzt.

|                       | Gramm Chlorammonium |                         | Gramm Silber<br>im Vacuum | Procent Chlorammonium |         |
|-----------------------|---------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|---------|
|                       | A.<br>im Vacuum     | B.<br>neutral berechnet |                           | nach A.               | nach B. |
| 1.                    | 3,39110             | 3,39373                 | 6,86033                   | 49,568                | 49,606  |
| 2.                    | 3,73312             | 3,73437                 | 7,55398                   | 49,581                | 49,605  |
| 3.                    | 3,00906             | 3,01141                 | 6,07962                   | 49,572                | 49,610  |
| 4.                    | 5,00060             | 5,00398                 | 10,11598                  | 49,577                | 49,611  |
| 5.                    | 6,2446              | 6,24652                 | 12,61855                  | 49,595                | 49,610  |
| 6.                    | 8,0827              | 8,0852                  | 16,34400                  | 49,588                | 49,604  |
| 7.                    | 4,00283             | 4,00435                 | 8,09544                   | 49,591                | 49,608  |
| 8.                    | 1,92278             | 1,92333                 | 8,88811                   | 49,593                | 49,606  |
| 9.                    | 11,0088             | 11,0103                 | 22,25336                  | 49,600                | 49,608  |
| 10.                   | 10,92896            | 10,93151                | 22,09534                  | 49,599                | 49,602  |
| 11.                   | 12,26038            | 12,26064                | 24,78041                  | 49,598                | 49,599  |
| 12.                   | 22,8769             | 22,88778                | 46,23810                  | 49,597                | 49,600  |
| 13.                   | 23,9714             | 23,9734                 | 48,44410                  | 49,591                | 49,599  |
| 14.                   | 24,9257             | 24,9278                 | 50,37240                  | 49,592                | 49,601  |
| Im Durchschnitt . . . |                     |                         |                           | 49,5944 Proc.         |         |



Hieraus wurde erhalten  $\text{NH}_4 = 112,95$ , folglich mit  $\text{H} = 6,265$ ,  $\text{N} = 87,89$ .

3. Hinsichtlich einer Reihe von Stoffen wurde das Verhältniss  $\text{RCl}:\text{RNO}_3$  bestimmt, nämlich wenn  $\text{R} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$ .

Durch Behandlung mit Salpetersäure bildete er Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorlithium vollständig zu Nitraten um, und erhielt hierdurch:

1.  $\text{KCl}:\text{KNO}_3 = 100:135,6423$  (sieben Versuche)
2.  $\text{NaCl}:\text{NaNO}_3 = 100:145,4526$  (fünf Versuche)
3.  $\text{LiCl}:\text{LiNO}_3 = 100:162,595$  (drei Versuche).

Da er ohnedem  $\text{K} = 244,58$ ,  $\text{Na} = 144,02$ ,  $\text{Li} = 43,76$  bestimmt hatte, folgt hieraus im ersten  $\text{N} = 87,77$ , im zweiten  $\text{N} = 87,79$ , im dritten Versuche  $\text{N} = 87,76$ . Der angeführten Gründe wegen legt Stas selbst den mit Chlorammonium ausgeführten Versuchen nicht eine so grosse Bedeutung als den anderen bei. Nehmen wir deshalb die Mittelzahl der neuesten Versuche über die Synthese des Silbernitrats, wie auch aus der Umbildung der Alkalichloride zu Nitraten, so erhalten wir  $\text{N} = 87,77$  oder mit  $\text{H} = 1$ ,  $\text{N} = 14,044$ .

Stas hatte ferner die Absicht, eine Bestimmung des  $\text{N}$  auf ganz anderem Wege vorzunehmen. Falls ihm dies gelungen, wäre eine solche Bestimmung ganz unabhängig von den Fehlern, welche jetzt dem Atomgewichte des Stickstoffs ankleben, und von dem Sauerstoffgehalte des angewendeten Silbers, oder von möglichen Fehlern anderer Atomgewichte, die bei der Berechnung angewendet wurden, herrühren. Er wollte zu diesem Zwecke eine vollständige Analyse des „oxyde azoteux“ (Stickoxydul?) vornehmen. Der in einer hohlen Metallkugel comprimirte und abgewogene Stoff sollte darauf zersetzt werden, indem derselbe durch eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd durchgeleitet wurde, wodurch der gebildete Sauerstoff vollständig absorbirt werden würde, während der Stickstoff in einem räumlichen Ballon aufgesammelt und gewogen werden sollte. Indessen scheiterte dieser Versuch, weil Stas nicht im Stande war, einen Mechaniker zu finden, der die Verfertigung der besprochenen Metallkugel in der Weise, dass diese die für einen genauen Versuch erforderlichen Eigenschaften besass, übernehmen konnte.

Wegen des Sauerstoffgehaltes des angewendeten Silbers ist das Stickstoffatomgewicht in den Stas'schen Versuchen zu niedrig bestimmt worden; in den Versuchen 1. ist dasselbe eine Function des zu hoch gefundenen  $\text{Ag}$ , während es in den Versuchen 3. durch Hülfe des  $\text{KCl}$  und  $\text{K}$  bestimmt ist.  $\text{KCl}$  ist zwar direct als Function des  $\text{O}$  gefunden,  $\text{K}$  dagegen ist durch Differenz des  $\text{KCl}$  und des zu nie-



drig erhaltenen Cl entstanden und muss zu hoch erscheinen. Selbst falls also das Verhältniss  $\text{KCl} : \text{KNO}_3$  und damit auch der daraus folgende Werth des  $\text{KNO}_3$  den besprochenen Fehler nicht besitzt, bleibt jedenfalls  $\text{KNO}_3 - \text{KO}_3 = \text{N}$  zu klein. Hinsichtlich der beiden anderen Versuchsreihen in 3. lässt sich die Richtung der Abweichung nicht recht erkennen; hier wird das Chlorid, als aus dem Verhältnisse  $\text{LiCl} : \text{Ag}$  (resp.  $\text{NaCl} : \text{Ag}$ ) bestimmt, auch eine zu hohe Zahl erhalten, und weil Cl ebenfalls zu hoch bestimmt ist, so ist es von der Grösse des Fehlers des LiCl und Cl abhängig, inwiefern das gefundene Li und damit auch N zu hoch oder zu niedrig ist.

Betrachten wir die Dampfdichteverhältnisse, so ergeben diese auch ein höheres Atomgewicht als die chemischen Methoden; sowohl Dumas und Boussingault, wie auch Regnault, haben das Verhältniss  $\text{N} = \text{ca. } 87,9$  gefunden.

### Pb. B l e i.

Das Blei gehört zu denjenigen Stoffen, auf deren genaue Atomgewichtsbestimmung Berzelius besonderes Gewicht legte, nicht allein des Stoffes wegen, sondern vielmehr, weil es hinsichtlich der Bestimmung anderer Stoffe, namentlich des Schwefels, grosse Bedeutung hatte.

Er löste, behufs Bestimmung der Sauerstoffmenge des gelben Bleioxyds<sup>1)</sup>, 8 bis 10 g Blei in Salpetersäure, fällte die Auflösung mit Ammoniumcarbonat und erhielt nach Filtriren, Trocknen, Auswaschen und Glühen des Niederschlages eine Gewichtsvermehrung, die auf 100 Thle. Blei 7,5 Thle. Sauerstoff ausmacht. Er betrachtete jedoch diejenigen Resultate, welche er durch Eindampfung der Metalllösung (10 g) mit Salpetersäure und Glühen in demselben Behälter erhielt, als weit sicherere. Drei Versuche in dieser Richtung gaben für 100 Thle. Blei einen Zuwachs von 7,7 bis 7,8 Thln. Sauerstoff.

Die Richtigkeit dieser Synthese wurde alsbald durch die von Berzelius vorgenommene Analyse des Bleioxydes, wobei er das Bleioxyd in einer gegebenen Gewichtsmenge in einem Wasserstoffstrome reducirte und wog, bestärkt<sup>2)</sup>. Diese Versuche ergaben, dass 100 Thle. Blei mit

1. 7,7223; 2. 7,7228; 3. 7,7400 Thln. Sauerstoff

verbunden waren. Ausserdem wurden mehrere Bleisalze analysirt, wie das Nitrat, Carbonat und Chlorid; die beiden erstgenannten durch Glühen und Bestimmung des dabei erhaltenen Sauerstoffs, das letztere durch Zersetzung mit Silbernitrat und Wägung des gefällten Chlorsilbers. Aus der bekannten Zusammensetzung der Säuren erhielt er

<sup>1)</sup> Afhdl. i Fys. etc. 1810, III, 166. — <sup>2)</sup> Ebend. V, 389.



alsdann den Sauerstoffgehalt der Basen, mit den obenstehenden Zahlen gut übereinstimmend. Das Verhältniss 100 Thle. Blei : 7,725 Thln. Sauerstoff, welches er als das am richtigsten betrachtet, ergiebt das Atomgewicht des Bleies  $Pb = 1294,5$ , insofern die Formel des Oxydes als  $PbO$  betrachtet wird.

Durch die Synthese des Sulfats hatte Berzelius als Durchschnitt von vier Versuchen erhalten, dass 100 Thle. Blei 146,368 Thle. Sulfat (siehe unter S) geben, woraus wir mit  $S = 200,38$ ,  $Pb = 1294,5$  berechnen.

Buchholz hatte früher bei Auflösung des Bleies in Salpetersäure, Fällung desselben als Carbonat, welches vom Filter abgeschieden und geglüht wurde, gefunden, dass 300 Thle. metallisches Blei 320 Thle. gelbes Bleioxyd gaben. Ausserdem verblieben auf dem Filter 4,5 Thle. Carbonat; die er als 4 Thle. Bleioxyd enthaltend anschlägt, so dass das Verhältniss hiernach 100 Thle. Blei : 8 Thln. Sauerstoff bleiben würde. Berzelius erwies indess, dass das Carbonat nur 83,5 Proc. Sauerstoff zurückliess, und dass man nach den Versuchen von Buchholz folglich höchstens 100 : 7,9 erhalten konnte.

John Davy<sup>1)</sup> fällte Bleinitrat mit Salzsäure und schmolz den gewaschenen und getrockneten Niederschlag in einer mit einer kleinen Oeffnung versehenen Röhre. Von diesem Chloride löste er 50 grains in Wasser und erhielt nach Fällen mit Silbersalz 52,65 grains Chlorsilber, d. i.  $Pb = 1258,99$ .

In einem anderen Versuche löste er 100 grains Blei (aus dem Nitate mittelst Zink gefällt) in Salpetersäure, fällte mit Kaliumcarbonat, und erhielt durch Glühen aus dem Niederschlage 107,7 grains Oxyd, d. i.  $Pb = 1298,70$ .

Beim Erhitzen mit Schwefel in einer Glasröhre ergaben 100 grains Blei in zwei Versuchen 115,5 grains Sulfid, woraus wir mit  $S = 200,38$   $Pb = 1292,80$  berechnen.

Dalton ermittelte das Atomgewicht des Bleies im Verhältnisse zu Zink theils durch Vergleich des Gewichtes eines aus einer Bleizuckerlösung gefällten Bleibaumes und dem Gewichtsverluste des Zinkstreifens, worauf das Blei ausgefällt war, theils durch die Umbildung des Metalles zu Oxyd<sup>2)</sup>. Er fand aus seinen Versuchen das Verhältniss  $Pb : O = 90 : 7$ , d. h. 1285,9 : 100.

Thomson<sup>3)</sup> giebt an, dass 11 grains Kaliumsulfat gerade 20,75 grains Bleioxyd fällen, woraus er  $Pb = 1300$  annimmt.

---

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1812, p. 169. — <sup>2)</sup> Hier muss eine fehlerhafte Angabe vorliegen. Dalton sagt (New system II, 40), dass bei Auflösung von 180 grains Blei in Salpetersäure nach Eindampfung 288 grains Niträt erhalten wird; davon gaben 39 grains durch Glühen  $24\frac{1}{4}$  grains Oxyd, worin  $22\frac{1}{2}$  grains Blei, aber  $\frac{180}{288} = \frac{x}{39}$  ergiebt 24,4. — <sup>3)</sup> First principles I, 395.



Turner<sup>1)</sup> war der Meinung, dass die Abweichung der Maximal- und Minimalwerthe in den Reductionsversuchen von Berzelius möglicherweise durch einen Fehler der Methode entstanden seien, indem theils etwas Stoff mechanisch durch den Luftstrom fortgerissen werden konnte, theils Theile des Bleioxydes mit der Glasmasse der Reductionsröhre zusammenschmelzen und sich der Reduction in der Weise entziehen konnten. Er zog deshalb vor, theils metallisches Blei, theils die Oxyde durch Auflösung in Salpetersäure und Eindampfung mit Schwefelsäure zu Sulfat umzubilden, wobei er erhielt:

|        |        |      |       |         |        |         |       |     |   |         |
|--------|--------|------|-------|---------|--------|---------|-------|-----|---|---------|
| 79,968 | grains | Blei | gaben | 117,097 | grains | Sulfat, | d. h. | 100 | : | 146,43  |
| 63,157 | "      | "    | "     | 92,607  | "      | "       | "     | 100 | : | 146,398 |
| 92,92  | "      | "    | "     | 136,011 | "      | "       | "     | 100 | : | 146,375 |

---

236,045 grains Blei gaben 345,715 grains Sulfat  
woraus  $Pb = 1293,7$ .

Ein Versuch über Synthese des Sulfats mit Bleioxyd, welches soweit möglich von höherem Oxyde befreit war, ergab, dass 100 Thle. Oxyd 135,92 Thle. Sulfat bildeten, woraus in ähnlicher Weise wie vorhin  $Pb = 1293,0$  gefunden wurde.

Berzelius<sup>2)</sup> fand sich indessen selbst veranlasst, eine neue Bestimmung vorzunehmen, indem er alle möglichen Fehlerquellen soweit thunlich zu vermeiden suchte.

Hierauf wurde er bei der Analyse der Weinsäure geführt, indem diese das Molekulargewicht des Anhydrids  $C_4H_4O_5 = 830,709$  ergab, während im Bleitartrate 62,7431 Proc. Bleioxyd gefunden wurden, und man demzufolge mit  $Pb = 1294,5$   $C_4H_4O_5 = 828,055$  hätte bekommen sollen. Diese Differenz meinte er, müsste durch eine fehlerhafte Bestimmung des Bleiatomgewichtes entstanden sein, entweder durch Fehler in der analytischen Methode, oder auch durch Verunreinigungen des angewendeten Bleioxydes. Er hatte früher angenommen, dass beim Erhitzen des krystallisirten Bleinitrates in einem Platintiegel reines Bleioxyd zurückgelassen wurde. Es ergab sich indess, dass nach der Auflösung des reducirten Metalles in Salpetersäure stets etwas Platin zurückblieb, und Analoges erwies sich bei der Anwendung von Gold- und Silbertiegeln. Um nun das Oxyd rein darzustellen, überzog er die innere Seite des Platintiegels mit einer Schicht basischem Bleinitrats, welche wohl in der Hitze reducirt, jedoch nicht geschmolzen wird. In dem hierdurch gebildeten hohlen Raume wurde alsdann ein Stück desselben basischen Salzes angebracht, darauf zur Rothgluth erhitzt, und zu vollständig reinem Bleioxyd umgebildet. Dieses wurde in ganzen Stücken (nicht in Pulverform) in einer Reductionsröhre in der Weise, dass es das Glas nur auf einzelnen Punkten berührte, angebracht.

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1833, p. 524. — <sup>2)</sup> Kgl. Vetensk. Acad. Handl. 1830.  
Sebelien, Atomgewichte.



Die Reduction wurde darauf durch vorsichtiges Glühen in einem Wasserstoffstrome, welcher nach dem Versuche wieder durch atmosphärische Luft vertrieben wurde, ausgeführt. Um über den Einfluss auf das Resultat hinsichtlich des Vermögens des Bleioxydes, in seinen Poren condensirte Luft aufzunehmen, Kenntniss zu erlangen, wurde die leere Reductionsröhre luftleer gemacht; dadurch verlor sie 0,043 g an Gewicht, und bei Wiederholung des Auspumpens, nachdem 20,46 g Bleioxyd darin angebracht waren, wurde nur 0,040 g verloren. Dieser Differenz von 3 mg entspricht gerade die aus dem Bleioxyde ausgetriebene Luftmasse, falls die Dichte des Bleioxydes zu 9,28 gesetzt wird. Berzelius leitete alsdenn als Mittelzahl dieser Analysen  $Pb = 1294,645$  ab, indem die Versuche 2., 3., 4. und 7. wegen ihrer äusserlichen Stellung in der Fehlercurve, bei der Berechnung nicht in Betracht gezogen sind.

|    | Bleioxyd | Blei    | Pb<br>(Berzelius'<br>Berechnung) |
|----|----------|---------|----------------------------------|
| 1. | 6,6155   | 6,1410  | 1294,202                         |
| 2. | 8,0450   | 7,4675  | 1293,174                         |
| 3. | 13,1465  | 12,2045 | 1295,595                         |
| 4. | 14,1830  | 13,1650 | 1293,222                         |
| 5. | 14,4870  | 13,4480 | 1294,315                         |
| 6. | 14,6260  | 13,5775 | 1294,946                         |
| 7. | 10,8645  | 10,0840 | 1292,000                         |
| 8. | 21,9425  | 20,3695 | 1294,946                         |
| 9. | 11,159   | 10,359  | 1294,816                         |

Wird eine Correction für die verdrängte Luft eingeführt, so wird das Atomgewicht etwas verkleinert, jedoch nur sehr unbedeutend, wegen des geringen Unterschiedes der Dichten des Oxydes und des Metalles.

Marignac<sup>1)</sup> wendete im Jahre 1858 die Zersetzung des Chlorides mit Silbersalz an. Das Chlorid wurde, um es ganz wasserfrei zu erhalten, bei einer Temperatur von 200° getrocknet, und dann entweder als wässrige Lösung der fast hinreichenden Menge des Silbers in Salpetersäure hinzugesetzt, oder in Pulverform mit der Silberlösung digerirt. In beiden Fällen wurde die Ausfällung mittelst einer titrirten Silberlösung zu Ende gebracht.

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. LXXIV, 216, nach Bibl. univ. 1858.



|    |          |           |           |          |        |
|----|----------|-----------|-----------|----------|--------|
| 1. | 4,9975 g | Chlorblei | forderten | 3,8810 g | Silber |
| 2. | 4,9980 „ | „         | „         | 3,8835 „ | „      |
| 3. | 5,0000 „ | „         | „         | 3,8835 „ | „      |
| 4. | 5,0000 „ | „         | „         | 3,8865 „ | „      |

---

19,9955 g Chlorblei forderten 15,5340 g Silber . . (a)

Als Mittelzahl des Resultates jedes einzelnen Versuches berechnete Marignac mit  $\text{Ag} = 108$  und  $\text{Cl} = 35,5$ ,  $\text{Pb} = 207,04$ , das ist mit  $\text{O} = 100$ ,  $\text{Pb} = 1292,75$ . Berechnen wir dagegen aus der Relation (a) mit  $\text{Ag} = 674,61$ , so erhalten wir  $\text{PbCl}_2 = 1736,73$  und wenn wir  $\text{Cl} = 221,617$  setzen,  $\text{Pb} = 1293,50$ .

Wie ersichtlich, bieten die Versuche 3. und 4. gegenseitige Abweichungen dar, die man weder Wahrnehmungsfehlern noch Versuchsfehlern zuschreiben darf. Da die Methode in Folge Erfahrungen von anderen Seiten her die grösste Genauigkeit darbietet, deutet dies darauf hin, dass das angewendete Chlorblei kaum von gleicher Zusammensetzung gewesen sein kann.

Dumas <sup>1)</sup> erläuterte in dieser Beziehung Folgendes. Sein Präparat war aus Bleiacetat mittelst Chlorwasserstoffsäure gefällt und mehrere Male durch kochendes Wasser, wozu Chlorwasserstoffsäure gesetzt, umkrystallisirt. Die Chlorbestimmung geschah wie in den Versuchen Marignac's (jedoch wird nicht erwähnt, ob das Chlorid in Pulverform oder in Lösung angewendet wurde). Eine einzelne Bestimmung, die mit einer Probe vorgenommen wurde, welche bei einer Temperatur von  $120^\circ$  getrocknet war, ergab ein so hohes Atomgewicht, dass er annehmen musste, dass das Salz nicht ganz wasserfrei gewesen war. Er trocknete es deshalb bei einer Temperatur von  $200^\circ$  im Vacuum und benutzte es zur Analyse 1. Die Versuche 2. und 3. wurden mit einem ähnlichen Präparate, das jedoch während 6 bis 8 Stunden der Einwirkung eines Chlorwasserstoffstromes ausgesetzt gewesen, das in den Versuchen 4. und 5. benutzte Chlorblei wurde ebenfalls mit einem Chlorwasserstoffstrom bei einer Temperatur von  $300^\circ$  während 6 bis 8 Stunden behandelt.

|    |          |           |         |          |        |
|----|----------|-----------|---------|----------|--------|
| 1. | 9,897 g  | Chlorblei | fordern | 7,678 g  | Silber |
| 2. | 18,384 „ | „         | „       | 14,255 „ | „      |
| 3. | 15,080 „ | „         | „       | 11,695 „ | „      |
| 4. | 15,555 „ | „         | „       | 12,062 „ | „      |
| 5. | 19,057 „ | „         | „       | 14,780 „ | „      |

---

77,973 g Chlorblei fordern 60,470 g Silber . . (b)

Dumas fand indessen, dass das benutzte Chlorblei beim Schmelzen in einem Chlorwasserstoffstrom noch  $\frac{1}{1000}$  <sup>2)</sup> seines Gewichts einbüsst,

---

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. 1859, [3] LV, 194. — <sup>2)</sup> Nach dem was aus der Abhandlung hervorgeht, muss die (l. c. p. 195) angeführte Zahl  $\frac{1}{10000}$  wohl ein Druckfehler sein.



woraus er schliesst, dass es trotz des besprochenen Verhaltens nicht möglich gewesen, alle Feuchtigkeit auszutreiben. Er räumt jedoch ein, dass bei diesem Schmelzen in Kohlensäure etwas Chlorwasserstoffsäure mit dem Wasser zusammen abgegeben wird, aber beim Auf sammeln in einer Liebig'schen Kugelhöhre findet er, dass die abgegebene Chlorwasserstoffsäure nur 1 Proc. des Gewichts des Wassers beträgt. Führt man diese Correction in (b) ein, so erhält man

77,896 g Chlorblei fordern 60,470 g Silber,

folglich mit  $\text{Ag} = 674,61$ ,  $\text{PbCl}_2 = 1738,03$ , und, für  $\text{Cl} = 221,617$ ,  $\text{Pb} = 1294,80$ .

Stas <sup>1)</sup> bestimmte Pb durch die Synthese des Nitrates und Sulfates. Hinsichtlich der Darstellung des reinen Bleies stiess er auf grosse Schwierigkeiten, er erreichte jedoch, dasselbe ganz frei, sowohl an fremden Metallen, als an Schwefelblei und Oxyd zu erhalten. Indem er reines Bleicarbonat auf Wegen, deren Einzelheiten hier zu besprechen überflüssig ist, darstellte, wurde es zu Metall reducirt, indem es mit Cyankalium in einem nicht glasierten Porzellantiegel geschmolzen wurde; war es vollständig schwefel- und sauerstofffrei, so zeigte es sich unter dem geschmolzenen Alkalisalze wie Quecksilber, mit einer convexen, blanken Oberfläche, worauf es auf eine polirte Gussstahlplatte ausgegossen wurde.

Frühere Versuche über die Zusammensetzung des Bleinitrats, von Berzelius und Svanberg ausgeführt (siehe unter N), ergaben abweichende Resultate. Die Ursache hierzu ist nach Stas der Umstand, dass ein kleiner Unterschied zwischen derjenigen Temperatur, unter welcher das Salz den letzten Ueberschuss an Säure und Wasser abgibt und derjenigen, wobei die Zersetzung desselben beginnt, besteht. Der Unterschied ist höchstens  $55^{\circ}$  ( $140$  bis  $195^{\circ}$ ); bei einer Temperatur von  $155^{\circ}$  zeigte sich nach 36 Stunden keine Gewichtsveränderung.

Nach der Oxydirung des Bleies mit concentrirter Salpetersäure, unter Vorbeugung möglichen Verlustes, wobei das Nitrat nach und nach als ein krystallinisches Pulver ausgefällt wird, und nach Abdampfung der überflüssigen Säure, wurde die vollständige Trocknung des Salzes auf verschiedenen Wegen in den beiden Versuchsreihen bewerkstelligt. In der ersten Versuchsreihe wurde das Salz bei einer Temperatur von  $140$  bis  $160^{\circ}$  in einem Luftstrome getrocknet; da er indess später bezweifelte, dass auf diesem Wege eine vollständige Trockenheit zu erreichen war, verwendete er eine Temperatur von  $155^{\circ}$  im Vacuum, behufs Trocknung in der zweiten Versuchsreihe. Zu je zwei und zwei Versuchen wurde Blei ähnlicher Darstellung benutzt, im Uebrigen wurden in den 5 Paar Versuchen verschiedene

---

<sup>1)</sup> Bull. de l'acad. Belg. 2. ser. X, 295, 1860.



Methoden der Reduction des Bleisalzes (das Bleicarbonat, siehe oben, oder das Chlorid aus jenem, durch Chlorwasserstoffsäure dargestellt) zu Metall angewendet. Die zum Vacuum reducirten Resultate sind:

|       |          |              |          |          |
|-------|----------|--------------|----------|----------|
| I. 1. | 103,000  | g Blei gaben | 164,773  | g Nitrat |
| 2.    | 140,6687 | " " "        | 225,0674 | " "      |
| 3.    | 110,2672 | " " "        | 176,4080 | " "      |
| 4.    | 141,9927 | " " "        | 227,1527 | " "      |
| 5.    | 148,6160 | " " "        | 237,7020 | " "      |
| 6.    | 124,348  | " " "        | 198,9240 | " "      |

---

768,8926 g Blei gaben 1230,0271 g Nitrat, d. i. Pb = 1293,12.

|        |         |              |          |          |
|--------|---------|--------------|----------|----------|
| II. 7. | 100,000 | g Blei gaben | 159,970  | g Nitrat |
| 8.     | 200,000 | " " "        | 319,928  | " "      |
| 9.     | 250,000 | " " "        | 399,8975 | " "      |
| 10.    | 250,000 | " " "        | 399,914  | " "      |

---

800,000 g Blei gaben 1279,7095 g Nitrat, d. i. Pb = 1293,37

Die Berechnung des Pb ist mit N = 87,77 ausgeführt.

Zur Synthese des Sulfats wurde das in den vorhergehenden Versuchen (4., 5., 7., 8., 9. und 10.) gewonnene Nitrat, indem dies unter Anwendung der Wärme in der wenigst möglichen Menge Wassers gelöst und in eine gewogene Platinretorte übergegossen wurde, welche eine etwas grössere, als zur Fällung nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure enthielt. Nach der Klärung wurde die überstehende Flüssigkeit durch eine Pipette in eine ebenfalls gewogene Platinschale übergeführt, worin dieselbe unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln, sowohl hinsichtlich des Verlustes, als hinsichtlich der Beimengungen fremder Stoffe, zur Trockne abgedampft wurde. Das gefällte Sulfat wurde zweimal mit reinem Wasser gewaschen, alsdann in die Platinschale übergeführt, und mit dem übrigen Waschwasser eingedampft. Als sich in der Retorte bei Aufwärmung zu 100° nicht mehr Dämpfe entwickelten, wurde die Retorte auf einem Magnesiumbade vorsichtig bis zur Rothgluth erhitzt; und weil hierbei immer die Entwicklung einiger rother Stickstoffoxyde beobachtet wurde, welche die Möglichkeit eines nicht zersetzten Nitrats vermuthen lässt, wurde die Sulfatmasse nach der Abkühlung mit schwefelsäurehaltigem Wasser angefeuchtet und der Process wiederholt. Um das Sulfat während der Abkühlung gegen die atmosphärische Feuchtigkeit zu schützen, wurde ein kleiner Behälter mit Chlorcalcium in die Retorte hineingesenkt. Die zum Vacuum reducirten Gewichtsmengen sind:



|    |                       |                   |
|----|-----------------------|-------------------|
| 1. | 141,9925 g Blei gaben | 207,9388 g Sulfat |
| 2. | 148,6160 „ „ „        | 217,6045 „ „      |
| 3. | 100,0000 „ „ „        | 146,4190 „ „      |
| 4. | 200,0000 „ „ „        | 292,8640 „ „      |
| 5. | 250,0000 „ „ „        | 366,0525 „ „      |
| 6. | 250,0000 „ „ „        | 366,0575 „ „      |

Summa 1090,6085 g Blei gaben 1596,9459 g Sulfat,  
woraus, mit  $S = 200,38$ ,  $Pb = 1293,06$  erhalten wird.

Als eine mögliche Fehlerquelle hinsichtlich dieses Resultates führt Stas selbst die Wägung des Sulfats an der Luft an, wobei möglicherweise eine Verdichtung der Luft auf der Oberfläche vor sich gehen konnte. Weder hierfür noch hinsichtlich der Versuche mit dem Nitrate und auch mit dem Sulfate, führte er eine Correction bezüglich der Alkalispuren, die er im Waschwasser des Sulfates nachwies, ein, da er das Verhältniss der Kalium- und Natriummengen in dieser Verunreinigung nicht kannte. Diese Verunreinigung musste von den Alkalisalzen, die zur Schmelzung der Bleisalze verwendet wurden, herrühren. — Wir dürfen jedoch aus der nahen Uebereinstimmung dieser Resultate und den Analysen Berzelius', unter Ausschliessung der Chloridanalysen, die ja nach Dumas selbst bei der Darstellung des reinen Chlorides grosse Schwierigkeiten darbieten, den Schluss ziehen, dass das Atomgewicht des Bleies 1293 sehr nahe steht, oder, mit  $H = 1$ ,  $Pb = 206,4$  ist.

### S. Schwefel.

Dalton fand bei Verbrennung des Schwefels in atmosphärischer Luft, dass der Sauerstoff ebensowenig wie bei der Oxydirung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure sein Volumen verändert, aus welchem Grunde er eine analoge Zusammensetzung der Kohlensäure und schwefligen Säure annimmt; die letztgenannte also „ $SO_2$ “. Bei Verbrennung der gebildeten schwefligen Säure mit Wasserstoff findet er diese aus 7 Thln. Schwefel und 5 bis 6 Thln. Sauerstoff bestehend, giebt aber zu, dass möglicherweise von beiden gleiche Theile enthalten sind und alsdann  $S = 2 \times O = 14$  ( $O = 7$ ) wird. Da das Verhältniss der Dampfdichten des Schwefelwasserstoffs und des Wasserstoffs als 14 angenommen wurde und der Gehalt des Schwefelwasserstoffs an Wasserstoff seinem eigenen Volumgehalte gleich ist, würde hieraus  $S = 13$  folgen und die schweflige Säure nur 48 Proc. Schwefel enthalten. In früheren Versuchen konnte er keine Stütze finden; Thomson gab in dieser Beziehung theils 68 Proc., theils später 53 Proc. Schwefelgehalt der schwefligen Säure an, Clement und Desormes führten



59 Proc. an. Ebenfalls zeigten die früheren Versuche von Chenevix, Thenard, Buchholz, Richter und Klaproth über Oxydirung des Schwefels mittelst Salpetersäure und Wägung in Form des Baryumsulfates, grosse gegenseitige Abweichungen. Dalton erhielt indess auf diesem Wege  $\text{SO}_3 = 34$ , folglich  $34 \div 3 \times 7$ ,  $\text{S} = 13$ , mit der aus  $\text{D}_{\text{H}_2\text{S}}$  abgeleiteten Zahl übereinstimmend.

Auch Thomson<sup>1)</sup> setzt das Atomgewicht des Schwefels dem doppelten des Sauerstoffatomgewichtes gleich, indem er  $\text{D}_{\text{H}_2\text{S}} = 1,1805$ ,  $\text{D}_{\text{H}} = 0,0694$  setzt, und hieraus  $\text{S} : \text{H} = 1,1111 : 0,0694 = 2,000 : 0,125$  erhält. Es ist fernerhin oftmals besprochen, wie er eine vollständige Doppelzersetzung von 11 Thln. Kaliumsulfat und 13,25 Thln. Chlorbaryum findet; da das letztere 9,75 Thle. Baryt enthält und der gebildete Niederschlag nach dem Glühen 14,75 wiegt, so muss  $\text{SO}_3 = 5$ , also  $\text{S} = 2$  sein ( $0 = 1$ ).

Berzelius benutzte die Bleiverbindungen, theils das Sulfid, theils namentlich auch das Sulfat, zur Bestimmung des Atomgewichts des Schwefels. Die Synthese<sup>2)</sup> des Schwefelbleies, welche durch das Zusammenschmelzen 10 g Bleies und sublimirten Schwefels in einer Retorte, mit darauf folgender Austreibung des Ueberschusses an Schwefel, durch Glühen in der Retorte ohne Luftzutritt, ausgeführt wurde, ergab in 3 Versuchen eine Gewichtszunahme von 1. 1,55, 2. 15,55, 3. 15,56 Proc.

Nach dem letzten Versuche, den er selbst als am meisten richtig ansah, musste er mit  $\text{Pb} = 1294,5$ ,  $\text{S} = 201,94$  (mit  $\text{Pb} = 1293$ ,  $\text{S} = 201,7$ ) bekommen. In anderen Versuchen benutzte er diejenige Gewichtszunahme, die bei der Oxydirung des Schwefelbleies zu Sulfat eintritt. 10 g des pulverisirten Schwefelbleies wurden in einem Kolben (oder in einer Retorte mit Vorlage) mit Königswasser digerirt, und nach vollständiger Oxydirung eingetrocknet und geglüht. Dass in dem benutzten Schwefelblei keiner der Bestandtheile im Ueberschuss vorhanden war, war ihm bewiesen, indem das beim Eindampfen übergegangene Destillat keine Spur von Schwefelsäure enthielt, während umgekehrt das gewogene Sulfat unter Behandlung mit Essigsäure kein Blei abgab (die Flüssigkeit schmeckte nicht süsslich; freilich keine feine Probe!). Zwei Versuche gaben von 10 g Schwefelblei 1. 12,65; 2. 12,64 g Sulfat. Berzelius berechnete hieraus mit der bekannten Zusammensetzung des Bleioxydes als Grundlage, dass die Schwefelsäure 40,7 Proc. Schwefel und 59,3 Proc. Sauerstoff enthielt.

Behufs der Controle wurden folgende andere Synthesen des Sulfates ausgeführt. Nach Auflösung in Salpetersäure, Mischung mit Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne und Glühung, ergaben 10 g reines Blei beziehungsweise<sup>3)</sup> 14,6320; 14,6400; 14,6453 g Sulfat.

<sup>1)</sup> First principles I, 218. — <sup>2)</sup> Afhdl. i Fys. etc. III, 172. — <sup>3)</sup> Ebend. V, 394.



Als die genaueste Zahl betrachtet Berzelius 14,644 g, und mit dieser Basis berechnet er aus der von ihm bestimmten Zusammensetzung des Bleioxydes ( $\text{Pb} = 1294,5$ )  $\text{S} = 201,165$ . Er fand<sup>1)</sup> in der Dampfdichte des Schwefelwasserstoffs eine Controle des von ihm bestimmten Atomgewichts. Nach den Messungen Gay-Lussac's und Thenard's war die Dampfdichte des Schwefelwasserstoffs nämlich 1,1912, nach Berzelius und Dulong die des Wasserstoffs 0,0688, woraus die Dampfdichte der Schwefeldämpfe als 2,2448 abgeleitet wurde, während  $\text{S} = 201,65$  mit der von Wrede corrigirten Dampfdichte des Sauerstoffes  $= 1,1052$  eine Dampfdichte der Schwefeldämpfe von 2,22328 fordern würde. Es ist jedoch eine Folge der grossen Abweichung des Schwefelwasserstoffs von den idealen Luftarten, dass auf diesem Wege eine genaue Bestimmung nicht zu erlangen ist; deshalb legte Berzelius diesen auch selbst keine andere Bedeutung als die einer annähernden Controle bei.

Turner<sup>2)</sup> kam bei seiner Kritik der Versuche Thomson's, sowohl bei Analyse des Bleies als des Baryumsulfats, zu dem Resultate, dass das Atomgewicht des Schwefels ungefähr doppelt so gross, als das des Sauerstoffes sein musste, ohne jedoch im Stande zu sein, den Werth dafür genau anzugeben.

Erdmann und Marchand's<sup>3)</sup> Versuche über die Zersetzung des Kalkcarbonats durch Schwefelsäure standen sowohl mit den geltenden Atomgewichten des Ca als des S im Streite. Hinsichtlich des Schwefels fanden sie bei der alten Bestimmung von Berzelius darin eine Fehlerquelle, dass das Bleisulfat bei der Glühung leicht Theile seiner Schwefelsäure abgibt, wozu jedoch bemerkt werden musste, dass dies eine Verminderung des Atomgewichtes des Schwefels ergeben würde, und man folglich nicht den Versuchen Berzelius' diesen Fehler beilegen konnte. Indessen wählten Erdmann und Marchand<sup>4)</sup> behufs Bestimmung des Schwefelatomgewichtes eine Quecksilberverbindung, indem Hg von ihnen vor Kurzem direct aus dem Oxyde bestimmt worden war.

Reiner, sublimirter Zinnober wurde, in einer Glasröhre mit reducirtem metallischem Kupfer gemengt, in einem Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt, und das überdestillirte Quecksilber in einer Vorlage mit Goldblättern aufgesammelt.

Vier Versuche mit Zinnober von drei verschiedenartigen Darstellungen ergaben:

---

<sup>1)</sup> Lehrbuch 5. Aufl., I, 181. — <sup>2)</sup> Phil. Trans. 1833, p. 539. — <sup>3)</sup> Journ. pr. Chem. XXVI, 474. — <sup>4)</sup> Ebend. XXXI, 397.



|    | Zinnober    |           | Quecksilber |           | Quecksilber<br>Proc. |
|----|-------------|-----------|-------------|-----------|----------------------|
|    | an der Luft | im Vacuum | an der Luft | im Vacuum |                      |
| 1. | 34,3515     | 34,3568   | 29,618      | 29,6207   | 86,212               |
| 2. | 24,824      | 24,8278   | 21,401      | 21,40295  | 86,205               |
| 3. | 37,212      | 37,2177   | 32,08125    | 32,08416  | 86,206               |
| 4. | 80,7517     | 80,7641   | 69,6307     | 69,6372   | 86,222               |

oder im Durchschnitte 86,211 Proc. Quecksilber, woraus sie mit  $Hg = 1250,6$ ,  $S = 200,026$  berechnen.

Eben dieselbe Einwendung, die Berzelius gegen die Bestimmung des Hg seitens Marchand's und Erdmann's machte, nämlich, dass ein geringer Fehler hinsichtlich der Bestimmung der Quecksilbermenge einen sehr grossen Einfluss auf das Atomgewicht ausüben würde, konnte ebenso gut auch hier gemacht werden. Da er mithin bezüglich seiner älteren Versuche keine Fehlerquelle zugeben wollte, suchte Berzelius<sup>1)</sup>, nachdem Marignac die Atomgewichte des Ag und Cl bestimmt hatte, das Atomgewicht des S mit grosser Genauigkeit als eine Function dieser zu bestimmen. Bei Erhitzung des Chlorsilbers in einem Schwefelwasserstoffstrome, bei einer Temperatur, die unter dem Schmelzpunkte des Chlorsilbers liegt, wurde dies zu Schwefelsilber umgebildet und, nachdem dasselbe wiederum eine halbe Stunde der Glühhitze in einem Schwefelwasserstoffstrome ausgesetzt gewesen war, erlitt es keine Gewichtsveränderung, und die Umbildung wurde deshalb als vollständig ausgeführt angesehen.

|      |           |             |       |           |                 |               |           |
|------|-----------|-------------|-------|-----------|-----------------|---------------|-----------|
| [1.] | 6,6075 g  | Chlorsilber | gaben | 5,715 g   | Schwefelsilber, | $S = 201,100$ | (Berzel.) |
| 2.   | 9,2323 „  | „           | „     | 7,98325 „ | „               | $S = 200,728$ | „         |
| 3.   | 10,1775 „ | „           | „     | 8,80075 „ | „               | $S = 200,640$ | „         |
| 4.   | 12,9815 „ | „           | „     | 11,2405 „ | „               | $S = 200,750$ | „         |

32,3913 g Chlorsilber gaben 28,0245 g Schwefelsilber.

Die in der letzten Verticalreihe angeführten Zahlen sind von Berzelius, mit  $AgCl = 896,47$  und  $Ag = 674,83$ , die Marignac'schen Zahlen, berechnet. Weil der Versuch 1. mit einem Versuchsfehler behaftet war, indem sich ein schwacher Ueberzug von Schwefel in dem hintersten Theile der Reductionsröhre bildete, wurde dieser nicht in die Berechnung mitgenommen, und der Mittelwerth wurde alsdann 200,706, also eine Annäherung der Atomgewichte Erdmann's und Marchand's. Aus den addirten Gewichtsmengen, mit den Werthen  $Ag = 674,61$ ,

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. XXV, 39.



$\text{AgCl} = 896,25$  berechnet, wird der Werth etwas höher, nämlich  $\text{S} = 201,58$ . Möglicherweise rührt dieser etwas zu hohe Werth davon her, dass das Chlorid trotz aller Vorsicht nicht vollständig zu Sulfid umgebildet wurde. Diese Möglichkeit wird durch einen Versuch, von Svanberg und Struve<sup>1)</sup> ausgeführt, begründet, indem diese bei der Bestimmung des „Mo“ durch Analyse des Molybdänglanzes, bei der Unsicherheit der herrschenden Anschauungen hinsichtlich des Schwefelatomgewichtes nicht mit genügender Genauigkeit das Resultat berechnen könnten. Sie wiederholten aus dem Grunde die Versuche Berzelius', behandelten 5,5967 g Chlorsilber im Schwefelwasserstoffstrome, wodurch 4,8395 g Schwefelsilber gebildet wurden, woraus mit den von uns angenommenen Constanten Ag und Cl,  $\text{S} = 200,75$  wird. Sie erwiesen indess, dass dieser Werth auch zu hoch sein musste, indem das gebildete Schwefelsilber bei der Behandlung mit Salpetersäure Chlorsilberspuren unaufgelöst zurückliess; das Chlorsilber war derart von dem gebildeten Schwefelsilber umschlossen, dass es sich der Einwirkung des Chlorwasserstoffstromes entzogen hatte. Im Folgenden (1849) legte Svanberg<sup>2)</sup> der Königl. schwedischen Akademie neue Versuche von Struve über die Bestimmung des Schwefelatomgewichtes durch Reduction des Silbersulfats vor. Dies war aus dem Nitrate mit Schwefelsäure gefällt, sorgfältig ausgewaschen, bei Schmelzwärme getrocknet, wodurch keine Säure entwich und endlich durch Reduction und Erhitzung in einer Kugelhöhre im Wasserstoffstrome zu Metall umgebildet.

|    |                 |       |                  |       |               |                      |
|----|-----------------|-------|------------------|-------|---------------|----------------------|
| 1. | 5,1860 g Sulfat | gaben | 3,5910 g Silber, | d. i. | 69,244 Proc., | $\text{S} = 199,624$ |
| 2. | 6,0543 „        | „     | 4,1922 „         | „     | 69,260 „      | $\text{S} = 199,645$ |
| 3. | 8,6465 „        | „     | 5,9858 „         | „     | 69,228 „      | $\text{S} = 200,079$ |
| 4. | 11,6460 „       | „     | 8,0608 „         | „     | 69,225 „      | $\text{S} = 200,435$ |
| 5. | 9,1090 „        | „     | 6,3045 „         | „     | 69,216 „      | $\text{S} = 200,535$ |
| 6. | 9,0669 „        | „     | 6,2778 „         | „     | 69,239 „      | $\text{S} = 199,777$ |

49,7087 g Sulfat gaben 34,4121 g Silber ... (a)

Aus den angeführten Werthen für S, die von Struve mit  $\text{Ag} = 675$  berechnet sind, und deren Mittelwerth  $\text{S} = 199,99$ , sieht man, dass die Bestimmungen an ziemlich grossen Wahrnehmungsfehlern leiden, indem die einzelnen Werthe mehr von einander gegenseitig abweichen als in früheren Versuchen. Mit Marignac's Atomgewicht des  $\text{Ag} = 674,89$  erhält er den von jenem nur wenig verschiedenen Werth des  $\text{S} = 199,862$ , woraus er schliesst, dass jedenfalls  $\text{S} < 200,75$  ist, wie oben gefunden war und ohne Zweifel  $= 200,00$ . Wir berechnen aus der obestehenden Relation (a)  $\text{S} = 199,75$ .

Dumas<sup>3)</sup> suchte 1859 die Frage durch die directe Synthese des Chlorsilbers zu entscheiden. Das Metall wurde in einer Glasröhre in

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. 44. — <sup>2)</sup> Öfversigt af Vetensk. Acad. Förhandl. 1849, p. 146. — <sup>3)</sup> Ann. chim. et phys. [3] I, V, 146.



einem Strome von Schwefeldämpfen verbrannt, der Ueberschuss an Schwefel hierauf durch Erhitzung im Kohlensäurestrome ausgetrieben, und die Wägungen im Verbrennungsrohre, welches luftleer gemacht war, vorgenommen. Fünf Versuche ergaben:

|    |                 |        |                   |       |              |
|----|-----------------|--------|-------------------|-------|--------------|
| 1. | 9,9393 g Silber | nahmen | 1,473 g Schwefel, | d. i. | 14,820 Proc. |
| 2. | 9,962 „ „       | „      | 1,4755 „ „        | „     | 14,811 „     |
| 3. | 30,637 „ „      | „      | 4,546 „ „         | „     | 14,834 „     |
| 4. | 30,936 „ „      | „      | 4,586 „ „         | „     | 14,824 „     |
| 5. | 30,720 „ „      | „      | 4,554 „ „         | „     | 14,824 „     |

Trotz der gegenseitigen Uebereinstimmung dieser Versuche ist es indess kaum begründet, diese den später von Stas in ähnlicher Weise ausgeführten Bestimmungen (siehe Ag), die als Mittelwerth  $\text{Ag} : \text{S} = 100 : 14,8522$  geben, vorzuziehen. Die von Stas angegebene Schwierigkeit, einer Spur von Sulfat im Chlorsilber zu entgehen, kann kaum Ursache der Fehler bei Dumas sein, weil dieser dadurch eben ein zu hohes Resultat erhalten haben müsste; dass umgekehrt Dumas den richtigen Werth erhalten haben sollte, und Stas' Bestimmungen dahingegen den besprochenen Fehler hätten, ist zwar möglich, jedoch kaum wahrscheinlich, weil Stas selbst hervorhebt, dass er hinsichtlich der Richtigkeit der angeführten Werthe keinen Zweifel hegte. Wir wollen deshalb den Versuchen Stas' dasjenige Vertrauen schenken, welches diese, der Sorgfalt wegen, womit alle seine Bestimmungen ausgeführt sind, verdienen. Aus seiner Synthese des Schwefelsilbers in Verbindung mit der ebenfalls unter „Ag“ besprochenen Analyse des Silbersulfats, welche gegenseitig weit mehr übereinstimmen, als die Versuche Struve's, und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 : \text{Ag}_2 = 100 : 69,203$ , ergaben, — erhalten wir alsdann  $\text{S} = 200,38$  oder, mit  $\text{H} = 1$ ,  $\text{S} = 31,983$ .

Von den jetzt besprochenen „fundamentalen“ Atomgewichten dürfen wir wohl sagen, dass unsere Kenntnisse von denselben im Ganzen befriedigend sind. Für zwei von ihnen, nämlich Pb und insbesondere Ba, können wir zwar nur einen annähernden Werth angeben; für die meisten anderen betrachten wir dagegen mindestens die erste Decimalstelle als genau bekannt. Bezüglich der Prout'schen Hypothese lässt es sich wohl nicht abstreiten, dass sie in einigen Fällen der Wahrheit sehr nahe kommt, in anderen findet dies aber lange nicht statt, und in einzelnen Fällen ist deren Unrichtigkeit sicher bewiesen. Den Namen eines Gesetzes kann diese Regel also durchaus nicht beanspruchen.

Wir werden jetzt noch einige weitere, in verschiedener Hinsicht interessante Beispiele der Atomgewichtsbestimmungen durchgehen.



## Al. Aluminium.

In Folge der Analysen von Chaptal, Vauquelin, Thenard und Board enthält der Alaun, welcher das am besten krystallisirbare Thonerdesalz war, und sich deshalb auch am besten für Atomgewichtsbestimmungen eignete, ca. 33 Proc. Schwefelsäure, 11 bis 12 Proc. Thonerde, 8 bis 9 Proc. Kali und 47 Proc. Wasser. Diese Angaben benutzte Dalton; er nimmt an, dass im Alaun 5 Mol. Schwefelsäure enthalten sind, und dass ein Fünftel an Kali, die übrigen an Thonerde gebunden sind. In der Weise erhält er die Formel  $\text{KOSO}_3 + 4\text{AlOSO}_3 + 30\text{HO}$  mit unseren Bezeichnungen für die Atome der Elemente ausgedrückt, und es wird hieraus 11,7 Proc. Thonerde mit 26,3 Proc. Schwefelsäure verbunden berechnet; das Atomgewicht der Thonerde mit  $\text{H} = 1$  wird  $\text{AlO} = 15$ , woraus  $\text{Al} = 8$  folgen würde. Um die Richtigkeit dieses Schlusses zu controliren, stellte Dalton einen Vergleich des Neutralisationsvermögens der Thonerde der verschiedenen Säuren an. Er fällte eine Alaunlösung mit der eben nöthigen Menge Ammoniakwassers, schüttelte die Mischung stark und theilte dieselbe in drei gleich grosse Theile. Einem jeden dieser Theile wurde gerade so viel titrirter Säure (nach der Ammoniaklösung bestimmt), wie zur Klärung der Flüssigkeit erforderlich ist, zugesetzt, und er findet nun, dass hierzu gleich grosse Volumina der Schwefel-, Chlorwasserstoff- und Salpetersäure nöthig sind, und dass gerade so viel als von der aus der Zusammensetzung des Alauns für das einfache Sulfat berechnet wurde, verlangt wird.

Davy <sup>1)</sup> führte im Jahre 1813, ohne jedoch eine detaillirte Analyse anzugeben, 48 als das Atomgewicht der Thonerde an, woraus für die Formel  $\text{AlO}$ ,  $\text{Al} = 33$  mit ( $\text{O} = 15$ ) oder mit  $\text{O} = 100$ ,  $\text{Al} = 220 = \frac{2}{3} 330$  erhalten wird.

Die ersten genauen Bestimmungen wurden von Berzelius <sup>2)</sup> gemacht. Er löste reines, aus Kalialaun mit Ammon gefälltes Thonerdehydrat in Schwefelsäure, concentrirte die Lösung, die darauf mit Weingeist gefällt wurde; das ausgeschiedene Salz wurde mit Weingeist gewaschen, und durch vorsichtiges Aufwärmen über einer Lampe getrocknet. Darauf wurde dies wasserfreie Sulfat unter der möglich stärksten Hitze in einem Platintiegel geglüht, bis der Gewichtsverlust aufhörte. 100 Thle. Thonerdesulfat liessen hierbei 29,934 Thle. Thonerde zurück. Die Berechnung Berzelius', die sich auf den Sauerstoffgehalt der Schwefelsäure stützt, und daraus den Sauerstoffgehalt der Thonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ableitet, ergiebt  $\text{Al} = 171,167$  (in den späteren Angaben <sup>3)</sup> haben sich wiederholt Druck- oder Rechenfehler eingeschlichen).

<sup>1)</sup> Elemens de philos. chim. II, 408. — <sup>2)</sup> Afhdl. i Fys. etc. V, 141. — <sup>3)</sup> Siehe z. B. Pogg. Ann. VIII, 1.



Die spätere Veränderung des Atomgewichtes des Schwefels führt mit sich, dass er auch Al zu 170,9 verändert <sup>1)</sup>. Mit  $O = 100$ ,  $S = 200,38$  wird  $Al = 170,665$  erhalten.

Untersucht man die bei diesen Bestimmungen vorkommenden Fehlerquellen, so finden wir von solchen fünf. Vier davon gehen nach einer Richtung, und bewirken ein zu hohes Atomgewicht, nämlich 1. durch mitgefällte Spuren von Kali, bei Fällung der Thonerde aus Kalialaun, 2. durch den Verlust an Schwefelsäure beim Trocknen des Sulfates über einer Lampe, 3. durch zurückgehaltene Spuren von Schwefelsäure bei der Glühung, 4. durch die Hygroskopie der Thonerde; die fünfte Fehlerquelle besteht in einem Verluste an Thonerde, indem während des Glühens etwas Stoff mechanisch fortgerissen, und dadurch das Atomgewicht zu klein wird.

Aus der folgenden Zeit finden wir Bestimmungen von Thomson und Mather, von denen jedoch keine, ihrer Unzuverlässigkeit wegen, weitere Bedeutung hat.

Thomson <sup>2)</sup> hatte aus der Analyse von zwölf verschiedenen natürlichen Mineralen das Atomgewicht der Thonerde  $AlO$  als  $= 2,0580$  —  $2,3168$ , mit dem Durchschnittswerthe  $2,24205$  ( $O = 1$ ) abgeleitet. Das Hauptgewicht legte er jedoch auf die Analyse des Alauns und die des Hydrates. Er hatte gefunden, dass 60,875 Thle. Alaun gerade durch 53,00 Thle. Chlorbaryum zersetzt werden, und darnach 20 Thle. Schwefelsäure enthalten sollten. In der gleichen Stoffmenge wurde der Gewichtsverlust zu 43,62 Thle. bei der Glühung bestimmt, und diese giebt die Wassermenge wie auch einen Theil der Schwefelsäure an. Das geglühte Salz wurde mit Wasser ausgezogen und hierin wurden 13,28 Thle. Baryumsulfat, 4,504 Thln. Schwefelsäure entsprechend, mit Chlorbaryum gefällt. Die ganze Wassermenge des Salzes betrug also 28,124 Thle. — Andere 60,875 Thle. Alaun wurden geglüht, mit Wasser ausgezogen, und gaben nach dem Eintrocknen 11 Thle. Kaliumsulfat, die nach anderen Versuchen 6 Thle. Kali und 5 Thle. Schwefelsäure enthielten, so dass die an Thonerde gebundene Schwefelsäure 15 Thle. ausmachte. Indem nun so viel Kaliumcarbonat als gerade erforderlich, um 15 Thle. Schwefelsäure zu sättigen, zugesetzt wurde, erhielt man 6,746 Thle. Thonerde, die zu 6,75 Thln. abgerundet wurden, und da er  $SO_3 = 5$  setzt, wird folglich die den 5 Thln. Schwefelsäure äquivalente Menge Thonerde  $AlO = 2,25$ .

Es wird unnöthig sein, diese Bestimmung einer Berechnung hinsichtlich der Constanten der Jetztzeit zu unterwerfen. Berzelius <sup>3)</sup> hat seiner Zeit das Urtheil über die Arbeit Thomson's ausgesprochen, indem er sagt „die grösste Höflichkeit, welche die Mitwelt dem Ver-

<sup>1)</sup> Berzelius, Lehrbuch 5. Aufl. III, 1227. — <sup>2)</sup> First principles I, 309. —

<sup>3)</sup> Berzelius' Jahresber. VI, 77.



fasser erweisen kann, ist, diese Arbeit als nie herausgekommen zu betrachten“; wir berühren dieselbe nur der Vollständigkeit wegen, und weil die Atomgewichte Thomson's früher unter den englischen Chemikern eine gewisse Rolle spielten; wir können indess nicht umhin, die Aufmerksamkeit auf eine ungewöhnliche Differenz im genannten Versuche, die anscheinend ganz der Aufmerksamkeit Thomson's entgangen ist, hinzuleiten. Während er nämlich nur in dem wässrigen Auszuge des geglühten Salzes durch Fällung mit Chlorbaryum 4,504 Thle. Schwefelsäure erhielt, ergab die analoge Bestimmung bei dem ausgezogenen Kaliumsulfate 5 Thle. Schwefelsäure, eine Abweichung, wie man solche selten unter den sonst genau übereinstimmenden Angaben Thomson's findet.

Mather<sup>1)</sup>, Lehrer der Chemie bei der Militärakademie in West Point, U. S., benutzte die Analyse des Chlorids zur Bestimmung des Al. Das nach der Wöhler'schen Methode dargestellte Chlorid war in einer Glasröhre eingeschmolzen, worin es gewogen wurde. 0,646 g Stoff wurden mit Wasser zersetzt, mit Ueberschuss an Silbernitrat gefällt, und der Niederschlag, welcher auf einem Filter aufgesammelt und ausgewaschen wurde, bei einer Temperatur von 220° F., getrocknet und wog 2,056 g, indem das Filter unter der Wägung mit einem anderen Filter von gleichem Gewichte tarirt war. Beim Schmelzen eines Theiles des Niederschlages ergab es sich, dass das oben genannte Gewicht zu 2,055 g hätte reducirt sein sollen, da dies nach der unter Ag angegebenen Analyse 0,5068 g Chlor enthalten sollte. Im Filtrate des Chlorsilberniederschlages wurde das Silber durch Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden und das Waschwasser zur Trockne eingedampft, worauf die trockene Masse mittelst eines Elfenbeinspatels in einen Platintiegel übergeführt wurde. Der kleine zurückbleibende Rest wurde in etwas Wasser gelöst, wiederum eingedampft, und bei Wiederholung dieses Vorganges wurde nur eine, nicht wägbare Spur eingebüsst. Durch Glühung erhielt er alsdann 0,2975 g Thonerde, welche in Folge der ausgeführten Chlorbestimmung 0,13918 g Aluminium enthalten sollte, so dass die Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mit  $\text{O} = 100$ ,  $\text{Al} = 131,902$  ergeben musste.

Es ist ersichtlich, wie diesem Werthe in hohem Grade Fehlerquellen ankleben. Erstens muss es als sehr schwierig betrachtet werden, zwei Filter von so grosser Aehnlichkeit, wie von Mather vorausgesetzt war, zu erhalten. Weit grösseren Einfluss hatten die Verluste an Thonerde durch die berührte Ueberführung vom Gefässe zum Tiegel, wie auch durch das häufige Filtriren, und endlich durch die Glühung des Chlorides zu Oxyd, in welcher Beziehung Mather selbst anführt, dass sich im Anfange im Deckel des Tiegels ein leichter Ueberzug von Aluminiumchlorid zeigte, „welcher jedoch später verschwand“ (!). Diese

---

<sup>1)</sup> Sillimann 1835, XXVII, 241.



Fehlerquellen mussten in hohem Grade dazu beitragen, das Atomgewicht zu erhöhen, und wenn das Resultat sich jedoch als zu niedrig erweist, kann man daraus schliessen, dass unter dem Glühen etwas basisches Chlorid zurückgeblieben und nicht zersetzt ist, wodurch das Gewicht der Thonerde über das normale erhöht worden. Der wesentlichste Fehler liegt nämlich im Schlusse des Versuches; nahmen wir solcher-gestalt aus dem erhaltenen Chlorsilber einen Gehalt an 0,5081 g Chlor an, so erhalten wir, mit  $\text{Cl} = 221,641$ ,  $\text{Al} = 180,46$ ; dieser viel zu hohe Werth rührt wahrscheinlich von dem Sauerstoffgehalte des Chlor-aluminiums her.

Tissier<sup>1)</sup> brachte im Jahre 1858 eine directe Bestimmung des Al als Function des Sauerstoffs. Durch Reduction des Fluoraluminium-natriums (wahrscheinlich Kryolith) mit reinem Natrium erhält er reines Aluminium, welches er als rein von Silicium und Eisen und als nur  $\frac{1}{100}$  Natrium enthaltend angiebt. Jedoch hatte er bezüglich der Prüfung auf Eisen nicht die feineren Prüfungsmittel Rhodankalium und Ferrocyankalium benutzt, so dass die Garantie nicht vollständig war. 1,935 g dieses Metalles wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Salpetersäure im Ueberschusse eingedampft, bis alles Chlor ausgetrieben und ergab alsdann durch Glühung 3,645 g Thonerde. Er leitet hieraus ab, dass Al nicht ein ganzes Multiplum des H sein kann, jedenfalls muss es kleiner als 28 H sein, indem diese 3,594 g Thonerde fordern würden; dahingegen entspricht  $\text{Al} = 27,5 \text{ H}$ , 3,624 g Thonerde.

Unter den zahlreichen Metallen, deren Atomgewicht Dumas aus dem Chloride durch Titriren mit Silber bestimmt, finden wir auch Aluminium<sup>2)</sup>. Die S. 59 berechneten Analysen, woraus Dumas  $\text{Al} = 171,875$  ableitet, sind mit Chloraluminium, das, um von Eisen befreit zu werden, mehrmals über metallisches Aluminium und schliesslich in einem Wasserstoffstrome sublimirt ist, ausgeführt.

Eine andere Reihe von Versuchen, das Al durch Oxydirung des Metalles zu bestimmen, ergab ein weniger befriedigendes Resultat. Das Metall wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ueberschuss an Salpetersäure eingedampft, und alsdann die Thonerde geglüht. Er erreichte indess nicht, reines Aluminiummetall darzustellen; die reinste Probe enthielt 96,13 Proc. Aluminium, 3,37 Proc. Eisen und 0,47 Proc. Silicium. Bei drei hiermit ausgeführten Versuchen wurden die gemischten Oxyde gewogen, worauf die Thonerdemenge nach der angeführten Zusammensetzung berechnet wurde:

$$\text{H} = 1 \quad \text{O} = 100$$

- |    |                      |                     |                     |           |
|----|----------------------|---------------------|---------------------|-----------|
| 1. | 1,610 g Metall gaben | 3,004 g Oxyd, d. i. | $\text{Al} = 27,48$ | [171,75]  |
| 2. | 1,736 „ „ „          | 3,214 „ „ „         | $\text{Al} = 27,74$ | [173,375] |
| 3. | 2,016 „ „ „          | 3,722 „ „ „         | $\text{Al} = 27,78$ | [173,625] |

<sup>1)</sup> Compt. rend. XLVI, 1105. — <sup>2)</sup> Ann. chim. et phys. [3] LV, 1859.



Da die Verunreinigungen, wie dies in der Regel bei Legirungen der Fall ist, in ungleicher Weise in den Metallmassen vertheilt waren, hätten eigentlich die Eisen- und Siliciummengen in jedem einzelnen Versuche bestimmt werden müssen; dies hatte Dumas jedoch nicht beobachtet.

Isnard führte 1868 in einer Note <sup>1)</sup> an, dass 9 g metallisches Aluminium bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Calcination, 17 g Thonerde, d. i.  $\text{Al} = 168,75 (= 27 \times \text{H})$  ergaben; jedoch wird nichts Näheres über die Reinheit des angewendeten Metalles angegeben.

Terreil <sup>2)</sup> bestimmte diejenige Menge Wasserstoff, welche aus metallischem Aluminium (dessen Grad der Reinheit jedoch nicht angegeben ist) entwickelt wird. 0,140 g Metall werden in einer Glasröhre eingeschlossen in einen Verbrennungsofen angebracht, Kohlensäure wird hindurchgeleitet, so lange, bis die entweichende Luft von Kalilauge vollständig absorbirt wird, und der Kohlensäurestrom durch einen Strom von luftfreiem Chlorwasserstoff verdrängt. Die Röhre wird zur Rothgluth erhitzt, der entwickelte Wasserstoff in einer eingetheilten Glocke aufgesammelt, nach beendeter Entwicklung mit Kalilauge, um alle Kohlensäure zu absorbiren, geschüttelt, und misst alsdann unter  $11^{\circ}\text{C}$ . 768 mm 530 ccm, d. i. unter normalen Umständen  $508,2 \text{ ccm} = 0,0455 \text{ g}$ . Wie Mallet <sup>3)</sup> bemerkt, muss hier eine fehlerhafte Angabe vorliegen, da 530 ccm Wasserstoff durch Reduction unter normalen Umständen 514,85 ccm füllen; wahrscheinlich soll statt 768 mm 758 mm stehen. Das Verhältniss  $\text{Al} : 3 \text{ H} = 0,410 : 0,0455$  ergiebt indessen  $\text{Al} = 168,956$ , welches mit den neuesten von Mallet vorgenommenen Untersuchungen sehr nahe übereinstimmt.

Mallet verwendete 3 Jahre darauf, das Atomgewicht des Aluminiums auf verschiedenen gegenseitig unabhängigen Wegen zu bestimmen, und er erzielte hierdurch eine so vollständige Uebereinstimmung, dass wir wohl berechtigt sein können, das Atomgewicht des Al als eins der sichersten, ja vielleicht das am genauesten bestimmte anzusehen. Sämmtliche Gewichte repräsentiren die wahren Gewichte im Vacuum, und in mehreren der Versuche wurde Doppelwägung benutzt, um Fehlern wegen der ungleichen Länge der Wagestangenarme zu entgehen. Bei Betrachtung der Curve dieser Versuchsreihen finden wir meistens die ideale Form.

### I. Analyse des Ammoniakalauns.

Das Salz war mit grösster Sorgfalt aus der Handelswaare dargestellt, indem das vorhandene Eisen zu Eisenoxyd oxydirt, mittelst

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. LXVI, 508. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 1879, n. Ser. XXXI, 153. — <sup>3)</sup> Phil. Trans. 1880, p. 1003.



äusserst wenigem Ferrocyanammonium und ausgewaschener Thierkohle, behufs Aufnahme des gebildeten Berlinerblaus, gefällt worden war. Nach vollendeter Klärung wurde wiederholt durch Trublierung krystallisiert und umkrystallisiert. Um feuerbeständige Alkalien zu entfernen, wurde das Salz in Wasser gelöst und durch Zusatz von Ammon in kleinerer Menge, als zur Fällung der ganzen Thonerdemenge nöthig, gefällt, der Niederschlag durch Säugen ausgewaschen, wiederum in reiner Chlorwasserstoffsäure, doch in der Weise, dass ein Theil der Thonerde unaufgelöst zurückgelassen wurde, aufgelöst. Dieser Vorgang wurde wiederholt, worauf die Thonerde wiederum gefällt, und vollständig ausgewaschen wurde. Darauf wurde dieselbe in der erforderlichen Menge reiner und schwacher Schwefelsäure gelöst, und die nöthige Menge Ammoniumsulfat zugesetzt. Der auskrystallisirte Alaun wurde dreimal umkrystallisiert, zuletzt in einer Platinschale, ohne dass die Flüssigkeit zum Kochen gebracht wurde, damit nicht Ammon entweichen sollte. Das so erhaltene Salz erwies keine Spur von Eisen bei Prüfung mit Blutlaugensalz, keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, wie auch mit einer Silberlösung keinen Niederschlag, und bei der Untersuchung im Spectroskope keinen Gehalt an Kalk oder feuerbeständigen Alkalien. Bei der Analyse zeigte sich indess der Uebelstand, dass das Salz beim Trocknen in einem Zeitraume von sechs Monaten stets an Gewicht verlor und der Verlust an hygroskopischem Wasser unmittelbar in den Verlust an Krystallwasser überging, so dass es unmöglich wurde, die wahre Wassermenge zu erhalten. Da jedoch der grösste Gewichtsverlust während des Verlaufes der ersten 24 Stunden stattfand, wurden innerhalb dieses Zeitraumes die beiden Proben A. und B. gewählt, indem die Probe A. während zwei Stunden bei einer Temperatur von 21 bis 25° C., die Probe B. während 24 Stunden bei 19 bis 26° C. in der Luft getrocknet war. Das Glühen wurde alsdann in einem mit zwei Diaphragmen versehenen Platintiegel, um das zerspringende Salz aufzufangen, vorgenommen, und der ganze Tiegel in einen grösseren Tiegel gestellt. Während der Wägung wurde der Tiegel in eine mit eingeschliffenem Stöpsel versehene Glasflasche angebracht, behufs Erreichung einer gleichförmigen Condensation der Feuchtigkeit der Atmosphäre. Nach dem ersten Glühen in einem Gasofen wurde, um jede Spur von basischem Sulfat zu zersetzen, mit Ammoniumcarbonat angefeuchtet, wonach wiederum über einer Weingeistflamme geglüht wurde.

|    |    |                      |                   |               |
|----|----|----------------------|-------------------|---------------|
| A. | 1. | 8,2144 g Alaun gaben | 0,9258 g Thonerde | (Al = 27,029) |
|    | 2. | 14,0378 „ „ „        | 1,5825 „ „        | (Al = 27,043) |
|    | 3. | 5,6201 „ „ „         | 0,6337 „ „        | (Al = 27,055) |
|    | 4. | 11,2227 „ „ „        | 1,2657 „ „        | (Al = 27,068) |
|    | 5. | 10,8435 „ „ „        | 1,2216 „ „        | (Al = 27,005) |

Im Ganzen 49,9385 g Alaun gaben 5,6293 g Thonerde, d. i. Al = 169,39.



|    |    |           |       |       |          |          |               |
|----|----|-----------|-------|-------|----------|----------|---------------|
| B. | 1. | 12,1023 g | Alaun | gaben | 1,3660 g | Thonerde | (Al = 27,114) |
|    | 2. | 10,4544 „ | „     | „     | 1,1796 „ | „        | (Al = 27,095) |
|    | 3. | 6,7962 „  | „     | „     | 0,7670 „ | „        | (Al = 27,107) |
|    | 4. | 8,5601 „  | „     | „     | 0,9654 „ | „        | (Al = 27,067) |
|    | 5. | 4,8992 „  | „     | „     | 0,5528 „ | „        | (Al = 27,096) |

Im Ganzen 42,8122 g Alaun gaben 4,8308 g Thonerde, d. i. Al = 169,09.

Die gegenseitige Uebereinstimmung der Versuche geht aus den von Mallet mit  $H = 1$  berechneten Werthen, die in Parenthese beigefügt sind, hervor.

## II. Zersetzung des Bromaluminiums mittelst Silber.

Das Bromid wurde unter vorsichtiger Einwirkung des Broms auf metallisches Aluminium dargestellt; hierdurch wurde 1 kg Bromaluminium gebildet, welches durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigt wurde, indem jedesmal der zuerst übergegangene sechste Theil der ganzen Masse, als Bromsilicium enthaltend, fortgenommen wurde; ebenfalls wurde der letzte sechste Theil in der Retorte zurückgelassen, um Beimengung von Bromeisen zu vermeiden. Die letzte Destillation wurde im Stickstoffstrome vorgenommen, um die Bildung von Oxybromid zu vermeiden, und das hieraus resultirende Product wurde in drei verschiedenen Portionen A., B. und C. aufgesammelt.

Das Silber wurde durch Reduction aus reinem gefälltem Chlorsilber mit Natron und Invertzucker dargestellt. Das reducirte Metall wurde auf Kalk in der Knallluftflamme geschmolzen, und darauf bis zum Glühen im Vacuum erhitzt, wobei in einem Versuche 34,6 ccm Sauerstoff, in einem anderen 30,12 ccm Sauerstoff per Kilogramm Silber abgegeben wurde. Das Metall wurde alsdann mit Chlorwasserstoffsäure gewaschen, um vom anhängenden Kalk befreit zu werden, und in Salpetersäure, wie bei Stas, gelöst.

Das Bromid, welches genau abgewogen, in tarirten nach der Füllung zugeschmolzenen Glasröhren angebracht war, wurde mit grosser Sorgfalt in eine starke, mit Wasser gefüllte und mit einem dicht schliessenden Stöpsel versehene Flasche niedergebracht in der Weise, dass die Reaction erst, nachdem der Stöpsel wieder aufgesetzt war, geschah. Nach beendigter Reaction wurde der Stöpsel ausgehoben und abgespült, worauf die Silberlösung hinzugesetzt, und die Zersetzung wie gewöhnlich vollendet wurde.

Mallet betrachtete die Bestimmung des Broms nach dieser Methode als weit genauer wie die Chlorbestimmung. Auch Stas<sup>1)</sup> giebt

<sup>1)</sup> Bull. de l'acad. Belg. 1860, II, 269.



einen Uebelstand bei der Chlorbestimmung mittelst Titrirung an, indem das Chlorsilber nach vollständiger Ausfällung in dem durch Doppelzersetzung gebildeten Nitrate (jedoch nur sicher bezüglich der Alkalisalze nachgewiesen) nicht ganz unlöslich ist, während es durch ferneren Zusatz des Fällungsmittels wiederum gefällt wird.

|       |                           |                 |               |
|-------|---------------------------|-----------------|---------------|
| A. 1. | 6,0024 g Bromid forderten | 7,2793 g Silber | (Al = 27,035) |
| 2.    | 8,6492 „ „ „              | 10,4897 „ „     | (Al = 27,021) |
| 3.    | 3,1808 „ „ „              | 3,8573 „ „      | (Al = 27,046) |

---

17,8324 g Bromid forderten 21,6263 g Silber, d. i. Al = 169,43.

|       |                           |                 |               |
|-------|---------------------------|-----------------|---------------|
| B. 4. | 6,9617 g Bromid forderten | 8,4429 g Silber | (Al = 27,028) |
| 5.    | 11,2041 „ „ „             | 13,5897 „ „     | (Al = 26,993) |
| 6.    | 3,7621 „ „ „              | 4,5624 „ „      | (Al = 27,036) |
| 7.    | 5,2842 „ „ „              | 6,4085 „ „      | (Al = 27,028) |
| 8.    | 9,7338 „ „ „              | 11,8047 „ „     | (Al = 27,030) |

---

36,9459 g Bromid forderten 44,8082 g Silber, d. i. Al = 169,37.

|       |                           |                  |               |
|-------|---------------------------|------------------|---------------|
| C. 9. | 9,3515 g Bromid forderten | 11,3424 g Silber | (Al = 26,999) |
| 10.   | 4,4426 „ „ „              | 5,3877 „ „       | (Al = 27,034) |
| 11.   | 5,2750 „ „ „              | 6,3975 „ „       | (Al = 27,021) |

---

19,0691 g Bromid forderten 23,1276 g Silber, d. i. Al = 169,33.

### III. Bestimmung der aus metallischem Aluminium entwickelten Wasserstoffmenge.

Reines Aluminium wurde durch Schmelzung des reinen Doppelsalzes  $\text{Al}_2\text{Br}_6 + 6(\text{K}, \text{Na})\text{Cl}$  mit Natrium, und einer Mischung gleicher Aequivalente von Chlorkalium und Chlornatrium im Ueberschusse als Flussmittel, in einem mit einer dicken Schicht einer Mischung von Thonerde und Natriumaluminat ausgefütterten Tiegel, dargestellt. Behufs Befreiung des reducirten Aluminiums vom Flussmittel wurde es zu wiederholten Malen auf einer Unterlage von Thonerde umgeschmolzen und es erwies sich alsdann vollständig frei von Kieselsäure, Eisen, Natrium und Kalium. Als wasserstoffbildende Flüssigkeit wurde besser als Chlorwasserstoffsäure, die flüchtig ist, oder Schwefelsäure, die schwieriger auf das Metall einwirkt, eine Natronlösung von solcher Stärke, dass dieselbe an eine durch sie geleitete trockene Luftart nicht kennbar Wasser abgab, angewendet. Aus metallischem Natrium und ausgekochtem destillirtem Wasser wurde die Natronlauge gebildet, deren Absorptionsvermögen hinsichtlich des Wasserstoffs zu gering



war, als dass diese irgend einen Einfluss ausüben konnte. Zu jedem Versuche wurden nur wenige Cubikcentimeter, ein so geringer Ueberschuss der berechneten Menge als nur möglich, angewendet. Die Flüssigkeit wurde in einem kleinen Kolben von ca. 65 mm im Diameter, welcher an der einen Seite mit einem kleinen Halse versehen war, in welchen das Metall gelegt wurde, angebracht. Nach dem Zuschmelzen des Halses liess man das Metall in die Flüssigkeit niederfallen. Der Wasserstoff wurde durch eine schmale, von einem Liebig'schen Kühlrohre mit Eiswasser umgebene Röhre abgeleitet, und darauf über Quecksilber aufgesammelt. Indem Luftdruck und Temperatur genügend berücksichtigt, und das Gewicht des Wasserstoffs nach Volumen desselben durch Hülfe der Dampfdichtebestimmung Regnault's und mit Berücksichtigung des Breitegrades Virginia's corrigirt worden war, ergaben die Versuche folgende Resultate:

|    |                          |                                   |               |
|----|--------------------------|-----------------------------------|---------------|
| 1. | 0,3697 g Aluminium gaben | 458,8 ccm = 0,04106 g Wasserstoff | (Al = 27,012) |
| 2. | 0,3769 „ „ „             | 467,9 „ = 0,04187 „ „             | (Al = 27,005) |
| 3. | 0,3620 „ „ „             | 449,1 „ = 0,04019 „ „             | (Al = 27,002) |
| 4. | 0,7579 „ „ „             | 941,5 „ = 0,08425 „ „             | (Al = 26,988) |
| 5. | 0,7314 „ „ „             | 907,9 „ = 0,08125 „ „             | (Al = 27,006) |
| 6. | 0,7541 „ „ „             | 936,4 „ = 0,08380 „ „             | (Al = 26,996) |

3,3520 g Aluminium gaben 4161,6 ccm = 0,37242 g Wasserstoff d. i. Al = 169,17.

Bei Versuchen mit grösseren Quantitäten des Aluminiums wurde die Wasserstoffmenge als Wasser bestimmt. Der Zersetzungsapparat war von ähnlicher Art wie der bei der vorhergehenden Versuchsreihe angewendete, jedoch war der Kolben mit einer Zuleitungsröhre für Luft versehen. Der entwickelte Wasserstoff wurde zuerst in vier Röhren, theils durch concentrirte Schwefelsäure, theils durch Phosphorsäureanhydrid vollständig getrocknet und alsdann durch eine lange Verbrennungsröhre, die bis zu  $\frac{4}{5}$  ihrer Länge mit Kupferoxyd gefüllt war, hindurchgeleitet. Nachdem die Natronlauge in den Kolben gegossen, und das Metall in dem einen Seitenhalse desselben angebracht war, wurde ein trockener und reiner Luftstrom durch den Apparat geleitet, während die Verbrennungsröhre in niederer Rothgluthhitze erhalten wurde. Nach dem Abkühlen wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom ersetzt, und das letzte Fünftel der Verbrennungsröhre mit einer Schicht von glänzenden, sauerstofffreien Kupferspänen gefüllt, während die ganze Röhre wieder geglüht wurde. Nach Anbringung von drei Absorptionsröhren für das gebildete Wasser, die eine mit Chlorcalcium, die andere mit Bimsstein und Schwefelsäure, die dritte mit Phosphorsäureanhydrid angefüllt, wird der Stickstoffstrom angehalten. Man lässt das Aluminiummetall in die Flüssigkeit niedergleiten und nach vollständiger Lösung wird der im Apparate vorhandene Wasserstoff durch den Stickstoffstrom ausgetrieben. Letzterer wird, um das reducirte Kupfer wieder zu oxydiren, und behufs Austreibung des von



diesem möglicherweise zurückgehaltenen Wasserstoffs, wiederum durch einen trockenen und reinen Luftstrom ersetzt. Drei Versuche, nach dieser Methode angestellt, ergaben folgende Resultate:

|    |                          |                 |               |
|----|--------------------------|-----------------|---------------|
| 1. | 2,1704 g Aluminium gaben | 2,1661 g Wasser | (Al = 26,995) |
| 2. | 2,9355 „ „ „             | 2,9292 „ „      | (Al = 26,999) |
| 3. | 5,2632 „ „ „             | 5,2562 „ „      | (Al = 26,977) |

---

10,3691 g Aluminium gaben 10,3515 g Wasser, d. i. Al = 169,08.

Der Mittelwerth aller sieben Versuchsreihen giebt  $Al = 169,27$ , oder mit  $H = 1$ ,  $Al = 27,02$ . Die Versuche I. B. sieht Mallet selbst als am wenigsten zuverlässig an, wegen der oben besprochenen Schwierigkeit, ein Salz von richtigem Wassergehalte zu erhalten. Andererseits sind die Werthe, welche durch Oxydirung des entwickelten Wasserstoffs gefunden sind, wahrscheinlich zu klein, indem es ausserordentlich schwierig ist, alle Quellen der Feuchtigkeit auszuschliessen. Schliessen wir diese beiden Versuchsreihen bei der Berechnung des Mittelwerthes aus, so ergiebt sich  $Al = 169,34$ , oder, mit  $H = 1$ ,  $Al = 27,03$ , welches wir als das Atomgewicht des Aluminiums betrachten. Auf die Bestimmung mit Hülfe des Wasserstoffvolumens legt er das grösste Gewicht, die hierbei mögliche Fehlerquelle, dass die alkalische Flüssigkeit etwas Wasserstoff zurückhalten könnte, würde ein zu hohes Atomgewicht ergeben, jedoch kann diese Abweichung nur ganz verschwindend sein. Es muss bemerkt werden, dass die Versuche II. von Mallet mit  $Ag = 107,649$  ( $H = 1$ ), d. i. der Stas'sche Werth mit Rücksicht auf den von Dumas angegebenen Gehalt von 82 mg Sauerstoff pro Kilogramm Silber corrigirt, berechnet sind (cfr. S. 90); sämtliche Mittelwerthe sind mit den von uns angenommenen Atomgewichten berechnet.

Während die englischen Chemiker die Zusammensetzung der Thonerde als  $AlO$  annahmen, gab Berzelius im Jahre 1818 die Formel  $AlO_3$  an, indem dieselbe in Verbindung mit mehr positiven Basen, dreimal so viel Sauerstoff als diese enthält (Alaune, Spinelle, Gahnit). Später wurde die Formel zu  $Al_2O_3$ , in Uebereinstimmung mit dem Isomorphismus, der Wärmecapacität und Dampfdichte derselben, wie im allgemeinen Theile besprochen, geändert.

### Au. Gold.

Proust<sup>1)</sup> fand im Jahre 1806, dass, indem man in eine so weit als möglich oxydulfreie Lösung von Mercurinitrat eine Goldchloridlösung hinzuträufelt, eine Verbindung von Goldoxyd mit Sublimat und etwas

---

<sup>1)</sup> Gehlen's Journ. I, 487.



Wasser ausgefällt wird. Er versuchte den Niederschlag zu analysiren und erhielt bei Erhitzung in einer Retorte 8 Proc. Wasser, 16 Proc. Chlorquecksilber (Chlorid mit Chlorür gemischt) und 70 Proc. Gold, die fehlenden 6 Proc. betrachtete er als Sauerstoff, und das Verhältniss der Bestandtheile des Goldoxydes war hiernach 100 Thle. Gold: 8,57 Thln. Sauerstoff. Es misslangen ihm mehrere Versuche in ähnlicher Richtung, indess betrachtete er die Sauerstoffmenge als weit grösser, wie diejenige welche er gefunden hatte, und vermuthete in Folge eines einzelnen Versuches gar, dass das Verhältniss 100 Thle. Gold: 31 Thln. Sauerstoff sei.

Oberkamp<sup>1)</sup> fällte im Jahre 1806 eine Goldchloridlösung mit Baryt, wobei er einen schwarzbraunen Niederschlag erhielt, welcher sich vollständig in Chlorwasserstoff löste und den er deshalb als reines Goldoxyd ohne Beimischung von metallischem Gold betrachtete. Er analysirte ihn in nicht getrocknetem Zustande durch Erhitzung in einem Reagensglase und Aufsammlung des entwickelten Sauerstoffs in einer eingetheilten Glocke.

Der zurückgebliebene Stoff, den er als reines Gold betrachtete (wahrscheinlich war doch demselben etwas Baryt beigemischt, siehe unten), wurde zugleich gewogen. In drei Versuchen ergaben 100 Thle. Gold: 1. 9,82 Thle. Sauerstoff; 2. 10,21 Thle. Sauerstoff; 3. 10,6 Thle. Sauerstoff. Ausserdem fand er im Sulfide 100 Thle. Gold, 24,39 Thln. Schwefel und 12,17 Thln. Sauerstoff entsprechend.

Dalton bestimmt die Sauerstoffmenge des Goldoxydes durch Auflösung metallischen Goldes (dessen Kupfergehalt bekannt war) in Königswasser, und Messung des entwickelten Stickoxydes (siehe S. 11); sowie ebenfalls durch Titrirung einer Lösung von Gold in Königswasser mit einer Lösung von Ferrosulfat bekannter Stärke nebst Wägung des reducirten Goldes. Bei mehreren Versuchen nach beiden Methoden giebt er an, als Mittelwerth das Verhältniss 100 Thle. Gold: 11 Thln. Sauerstoff erhalten zu haben.

Thomson<sup>2)</sup> führt eine merkwürdige Atomgewichtsbestimmung des Au an: „I employed in my experiments a very pure muriatic acid, which I had myself prepared, and which was a compound of 40 parts real muriatic acid and 60 parts of water. I found, that in order to solve 300 grains of gold, it was necessary to employ more than 277,5 grains of this acid.“ Man darf augenscheinlich nicht davon ausgehen, dass dieser Versuch ein nur fingirter sei, selbst aber, falls man annimmt, dass er die Chlorwasserstoffsäure im Königswasser als das eigentliche Lösungsmittel betrachtet, so ist die vollständige Unbrauchbarkeit dieser Methode leicht ersichtlich, und dass Thomson auf diese Weise den Werth für Au (1200), welcher genau mit der Analyse des

<sup>1)</sup> Ann. de chim. I, 30. — <sup>2)</sup> First principles I, 440.



Natriumgoldchlorids stimmt, erhalten hat, ist wenigstens höchst unwahrscheinlich.

Berzelius<sup>1)</sup> digerirt eine Lösung von Goldchlorid (durch Abdampfung des ganzen Ueberschusses an Säure einer Lösung von reinem Gold in Königswasser dargestellt) mehrere Tage lang mit Quecksilber in einer Menge, welche die Hälfte des Gewichts des Goldes beträgt, so lange, bis alles aufgelöst ist. Das hierdurch ausgefällte Gold wurde gewaschen, getrocknet und gewogen; etwas Quecksilber, welches dasselbe bei der starken Erhitzung in einer gewogenen Retorte abgab, wurde im Halse derselben aufgesammelt, und vom Gewichte des angewendeten Quecksilbers subtrahirt.

1. 14,29 g Quecksilber fällten:

9,355 g Gold, d. i.  $\text{Au}_2 : \text{O}_3 = 100 : 12,077$ ,  $\text{Au} = 1242,05$  (Berzelius)

2. 9,95 g Quecksilber fällten:

6,557 g Gold, d. i.  $\text{Au}_2 : \text{O}_3 = 100 : 12,003$ ,  $\text{Au} = 1249,65$  (Berzelius).

Das Verhältniss  $\text{Au}_2 : \text{O}_3$  wurde nach den Versuchen Sefström's berechnet, in Folge deren 100 Thle. Quecksilber 7,9 Thle. Sauerstoff aufnahmen. Mit dem Mittelwerthe  $100 : 12,040$  berechnet Berzelius  $\text{Au} = 1246$ .

Berechnen wir die Versuche mit  $\text{Hg} = 1250,6$ , so erhält man aus 1:  $\text{Au} = 1228,06$ ; aus 2:  $\text{Au} = 1236,21$ .

Pelletier<sup>2)</sup> benutzte das von ihm dargestellte Jodür  $\text{AuJ}$ , welches er durch Erhitzung zersetzte, und wog den zurückgebliebenen Rest, den er als reines Gold betrachtete. Er erhielt das Verhältniss 100 Thle. Gold : 51,515 Thln. Jod, woraus, mit  $\text{J} = 732,67$ ,  $\text{Au} = 1538,6$  erhalten wird. Wegen der Unbeständigkeit des Jodürs ist das Atomgewicht allzu hoch bestimmt worden.

Javal<sup>3)</sup> schlägt denselben Weg ein als Oberkampf, indem er das Goldchlorid mit Baryt zersetzt. Aus dem auf diese Weise erhaltenen braunen Niederschlage wird der Baryt durch schwache Salpetersäure ausgezogen, und nach wiederholten Auswaschungen wird der Niederschlag so weit als möglich unter vorsichtiger Erwärmung getrocknet. Durch Erhitzung wird nun hiermit eine vollständige Analyse angestellt; die Einzelheiten sind indess nicht angegeben. Das im Stoffe enthaltene freie Metall wird durch Lösung des Stoffes in Chlorwasserstoffsäure bestimmt, woraus das Verhältniss  $\text{Au}_2 : \text{O}_3 = 100 : 11,909$  erhalten wird, und dies betrachtet er als eine Bestätigung des von Berzelius gefundenen Werthes. Aus dem angegebenen Verhältnisse ergiebt sich  $\text{Au} = 1259,5$ . Ohne Correction hinsichtlich des eingemischten metallischen Goldes würde der Versuch das Verhältniss

<sup>1)</sup> Kgl. Vetensk. Acad. Handl. 1813, p. 185. — <sup>2)</sup> Ann. chim. et phys. XV, 5. — <sup>3)</sup> Ann. chim. et phys. XVII, 337.



100:11,33 ergeben haben, jedoch erreicht er niemals das von Oberkampff gefundene Verhältniss 100:10, was darin begründet erscheint, dass der Niederschlag des letzteren wohl etwas Baryt enthalten hat. Hinsichtlich der Analyse des Sulfids durch Oberkampff, muss in Folge Javal's die Uebereinstimmung des hieraus berechneten Atomgewichtes mit dem von Berzelius gefundenen als eine reine Zufälligkeit betrachtet werden, da es sich für ihn als unmöglich erwies, eine constante Zusammensetzung dieses Stoffes zu erreichen; in mehreren Versuchen variirte die Menge des Schwefels für 100 Thle. Gold zwischen 17 und 23,5 Thln.

Endlich hat Javal eine Analyse des Doppelchlorids von Gold und Kalium vorgenommen und betrachtet namentlich diese als eine Bestätigung des Atomgewichtes Berzelius'; einer kleinen Abweichung von diesem darf er keine Bedeutung beilegen, weil er nur circa 1 g zum Versuche verwendete. Figuier<sup>1)</sup> benutzte die Analyse des Natriumgoldchlorids zur Bestimmung des Au. Nachdem das Gold mittelst Schwefelwasserstoffs ausgefällt war, wurde die Chlornatriummenge durch Eindampfen und Glühen des Filtrates bestimmt; die ganze Chlormenge darauf in einem besonderen Versuche durch Fällung mit Silberlösung. Es fehlen die Angaben der Einzelheiten der Analyse, es wird nur angegeben, dass ein Gehalt von 69,3 Proc. Goldchlorid, 14,1 Proc. Chlornatrium und 16,6 Proc. Wasser gefunden wurde. Figuier berechnet hieraus mit  $H = 1$   $Au = 248,6$  (d. i. mit  $O = 100$ ,  $Au = 1553,75$ ). Nach dem Verhältnisse  $\frac{14,1}{69,3} = \frac{NaCl}{AuCl_3}$ , mit  $Na = 144,02$ ,  $Cl = 221,62$  erhält man indess  $Au = 1121,33$ ; nach anderen Analysen<sup>2)</sup> ist jedoch die Goldchloridmenge zu niedrig angegeben, so dass auch das hieraus berechnete Atomgewicht zu niedrig bleiben muss.

Die von Erdmann und Marchand vorgenommenen Bestimmungen des Quecksilberatomgewichtes brachten im Jahre 1844 Berzelius<sup>3)</sup> dazu, eine Controlbestimmung des Au durch die Analyse des Kaliumgoldchlorids vorzunehmen. Das Salz wurde leicht durch Erhitzung in einem Wasserstoffstrome zu einer Mischung von metallischem Gold und Chlorkalium reducirt, und aus dem Verhältnisse dieser beiden Bestandtheile, welche durch Ausziehen mittelst Wassers geschieden wurden, wurde das Atomgewicht des Au ermittelt. Der durch Glühen gefundene Gewichtsverlust eignete sich nicht für die Bestimmung des Atomgewichtes, weil das Salz sich nicht, ohne Verlust an Chlor zu erleiden, vollständig trocknen liess. Die von Berzelius bestimmten Gewichte sind:

---

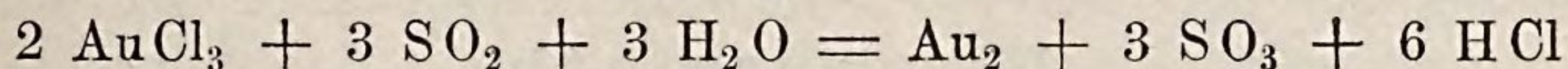
<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. XIX. — <sup>2)</sup> Gmelin-Kraut III, 1034. — <sup>3)</sup> Berzelius' Jahresber. XXV, 41.



|    | Doppelsalz | Glühungsrückstand | Chlorkalium | Gold    |
|----|------------|-------------------|-------------|---------|
| 1. | 4,1445     | 2,9775            | 0,8185      | 2,159   |
| 2. | 2,2495     | 1,61625           | 0,44425     | 1,172   |
| 3. | 5,1300     | 3,6360            | 0,01375     | 2,67225 |
| 4. | 3,4130     | 2,45125           | 0,6740      | 1,77725 |
| 5. | 4,19975    | 3,01975           | 0,8295      | 2,1880  |
|    |            | 13,70075          | 3,78000     | 9,9685  |

Aus dem Verhältnisse  $\text{KCl}:\text{Au} = 3,78:9,9685$  erhalten wir  $\text{Au} = 1229,42$ .

Später als Berzelius hat nur Levol<sup>1)</sup> im Jahre 1850 Versuche über die Bestimmung des Goldatomgewichts mitgetheilt. Eine gegebene Gewichtsmenge des Goldes wurde in der möglichst geringen Menge Königswasser gelöst, und wiederholt behufs Austreibung der Salpetersäure mit Chlorwasserstoffsäure abgedampft; darauf wurde mit Wasser verdünnt und die siedende Lösung durch einen Strom von schwefliger Säure und Luft nach der Gleichung:



reducirt.

Im Filtrate des reducirten Goldes wurde darauf die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Zwei Versuche ergaben ihm aus 1 g Gold 1,782 g Baryumsulfat, woraus er  $\text{Au} = 1227,01$  berechnet; wird die Berechnung mit  $\text{BaSO}_4 = 1455,43$  vorgenommen, so erhält man  $\text{Au} = 1225,11$ .

Da in der Abhandlung von Levol sehr viele Angaben über die Einzelheiten fehlen, seine Versuche nur wenige, und mit verhältnissmässig geringen Stoffmengen vorgenommen sind, so kann man seine Bestimmungen nicht als genauer, wie die von Berzelius vorgenommenen, betrachten, und namentlich nicht, weil durch eine Oxydirung ausser der berechneten leicht zu viel Baryumsulfat gebildet werden konnte, wodurch der Werth für Au zu niedrig werden würde. Auch vermisst man in seinen Versuchen eine Controlwägung des reducirten Goldes. Obgleich die letzte Bestimmung von Berzelius beinahe mit der richtigen Berechnung der ersten seiner früheren übereinstimmt, können wir doch auch nicht, wegen der verhältnissmässig grossen gegenseitigen Abweichung der fünf Versuche, sein Resultat anders als wie eine approximirte Bestimmung betrachten, d. i.  $\text{Au} = \text{ca. } 1229$  oder, mit  $\text{H} = 1$ ,  $\text{Au} = \text{ca. } 196$ , indem sowohl hinsichtlich der letzten Ziffer, als der eventuellen Decimalen eine nähere Bestimmung erforderlich ist.

Jul. Thomsen<sup>2)</sup> fand bei der Analyse des luftbeständigen Salzes  $\text{AuBr}_4\text{H} + 5 \text{H}_2\text{O}$  32,11 Proc. Gold und 52,00 Proc. Brom. Er schliesst

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3], XXX, 59. — <sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. 1876, N. F. XIII, 345.



hieraus, dass das obige Atomgewicht des Goldes etwas zu niedrig ist, weil sich hiernach ein Inhalt von 52,72 Proc. Brom berechnen lässt. Aus der angeführten Analyse erhält man  $\text{Au} = \text{ca. } 1234$  oder mit  $\text{H} = 1$   $\text{Au} = \text{ca. } 197$ .

Blomstrand<sup>1)</sup> hegte die Idee, das Atomgewicht des Goldes mittelst Analyse von den von ihm dargestellten Goldsulfchloriden zu bestimmen; jedoch zeigten sich diese Verbindungen zu diesem Zwecke viel zu unbeständig.

Berzelius fand im Jahre 1813, dass Goldchlorür durch Kochen mit Alkali in metallisches Gold und Chlorid zersetzt wurde in der Weise, dass das reducirte Metall gerade zweimal so viel wog als die noch in der Lösung verbliebene Menge, welche durch Ausfällung mit Eisenoxydul bestimmt wurde. Hieraus gingen die Formeln der Oxyde als  $\text{AuO}$  und  $\text{AuO}_3$ , die später zu  $\text{Au}_2\text{O}$  und  $\text{Au}_2\text{O}_3$  geändert wurden, hervor.

## Bi. Wismuth.

John Davy<sup>2)</sup> zersetzte 55 grains geschmolzenes Wismuthchlorid mit einer warmen Lösung von Kaliumsulfid. Der Niederschlag von Wismuthsulfid wurde auf einem Filter gesammelt, und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wodurch noch ein wenig Wismuthsulfid gefällt wurde, welches dem ersteren beigegeben. Nach dem Waschen und Glühen ergaben sich 44,7 grains Wismuthsulfid, d. i., mit  $\text{S} = 200,38$  und  $\text{Cl} = 221,61$ ,  $\text{Bi} = 1280,25$ .

Beim Erhitzen mit Schwefel erhielt er direct aus 100 grains Wismuth 122,3 grains Wismuthsulfid, d. i.  $\text{Bi} = 1347,9$ .

Beim Oxydiren mit Salpetersäure und Erhitzen zu Rothgluth erhielt er aus 100 grains Metall 111,1 grains Oxyd, d. i.  $\text{Bi} = 1351,35$ .

Von den älteren Bestimmungen der Zusammensetzung des Wismuthoxyds führen wir folgende an:

|                      | Morveau | Proust | Buchholz<br>u. Klaproth |
|----------------------|---------|--------|-------------------------|
| Wismuth . . . . .    | 100     | 100    | 100                     |
| Sauerstoff . . . . . | 25,00   | 13,64  | 12,01                   |

Für seine Berechnungen des Bi legte Berzelius die Versuche Lagerhjelm's<sup>3)</sup> zu Grunde. Dieser stellte den reinen Wismuth dar, indem er eine Lösung des rohen Metalls in Königswasser mittelst

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. 1883, N. F. XXIII, 197. — <sup>2)</sup> Phil. Trans. 1812. —

<sup>3)</sup> Kgl. Vetensk. Acad. Handl. 1813, 219.



Wasser fällte, und nach Waschen und Trocknen des Niederschlags dies mit Kohle und schwarzem Fluss reducirte. Durch Oxydierung von 8,5045 g des solchergestalt dargestellten Metalls fand er eine Zunahme von 0,9680 g d. i.  $\text{Bi}_2 : \text{O}_3 = 100 : 11,382$ . Einzelne rothe Flecke im gebildeten Oxyde, sowie die rostbraune Färbung der Masse während eines bestimmten Stadiums der Abkühlung, deutete wohl auf die Gegenwart von Eisenoxyd hin, jedoch musste dies der grossen Menge der Säure, die beim Versuche angewendet war, zugeschrieben werden. Ein neuer Versuch mit reinerer Säure ergab nur 100 Thle. Wismuth: 11,275 Thle. Sauerstoff, oder 89,867 Proc. Wismuth und 10,133 Proc. Sauerstoff.

Die Synthese des Sulfids wurde gleichzeitig durch Erhitzung von 10 g Metall mit Ueberschuss an Schwefel in einem kleinen Kolben, und Glühung des überschüssigen Schwefels vorgenommen. Fünf Versuche ergaben in dieser Weise 1. 12,2476; 2. 12,2520; 3. 12,2065; 4. 12,2230; 5. 12,2465 g Schwefelmetall. Der Durchschnittswerth hiervon ergibt, dass 100 Thle. Metall 22,35 Thle. Schwefel aufgenommen haben, was (mit  $\text{S} = 200,38$ ) 11,153 Thln. Sauerstoff entspricht, also etwas weniger wie im vorhergehenden Versuche.

Endlich wurde das Metall durch Behandlung mit Schwefel- und Salpetersäure zu Sulfat umgebildet, und nach Eindampfen wiederum mit Salpetersäure behandelt, um einer möglichen Reduction durch die gebildete schweflige Säure zu entgehen. Allerdings verliert das Sulfat wohl Schwefelsäure bei der Glühung, die Abdampfung indess wurde bei so schwacher Wärme bewerkstelligt, dass eine Zersetzung unmöglich war. 10 g Wismuth ergaben hierbei 16,782 g Sulfat.

Die letzte directe Synthese des Oxydes betrachtete Berzelius als die richtigste Bestimmung, dieselbe ergibt  $\text{Bi} = 1330,38$ , während die Synthese des Sulfids  $\text{Bi} = 1344,7$  und die des Sulfats  $\text{Bi} = 1327,85$  giebt.

L. Gmelin<sup>1)</sup> giebt im Jahre 1844 an, dass in Folge seiner eigenen Beobachtungen, worüber indess nichts Näheres mitgetheilt ist, das Wismuthoxyd 89,67 Proc. Metall und 10,33 Proc. Sauerstoff enthält, was  $\text{Bi} = 1302,1$  giebt.

Schneider<sup>2)</sup> wiederholte die Versuche über die Zusammensetzung des Oxyds nach demselben Principe, dem Lagerhjelm folgte. Das Metall wurde auch, wie dieser es darstellte, dargestellt, jedoch mehrmals mit Salpeter umgeschmolzen, um es von beigemischter Kohle zu befreien. Die Lösung des fein zertheilten Metalls in Salpetersäure geschah in einem kleinen Kolben, in dessen Halse eine 2 Fuss lange Röhre, deren unterstes Ende trichterförmig verjüngt war, angebracht

---

<sup>1)</sup> Handb. der Chemie 4. Aufl., II, 848. — <sup>2)</sup> Pogg. Ann. LXXXII, 1851, S. 303.



wurde. Die Säure wurde hierdurch hinzugegossen, und die entwickelten Dämpfe entwichen durch das obere Ende der Röhre. Nach beendigter Auflösung wurde die Röhre vollständig abgospült und das Waschwasser behufs weiterer Untersuchung aufbewahrt. Die Abdampfung der Lösung geschah nun im Kolben unter besonderer Berücksichtigung eines etwaigen Verlustes durch mechanische Forttreissung des Dampfes, sowie der Bildung von Spuren des flüchtigen Chlorids, die von möglichen Spuren von Chlorwasserstoffsäure in der Salpetersäure herühren konnten, obgleich dies durch Silberlösung nicht nachgewiesen werden konnte. Mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel, dessen unterer Theil mit Platinblech umwickelt war, um gegen die Salpetersäuredämpfe geschützt zu sein, wurde der Kolben geschlossen. Durch Aspiration wurde ein schwacher Luftstrom durch den Kolben gesogen, letzterer vorsichtig erwärmt, wobei alles Kochen, Spritzen und Besprengen auch gegen Schluss des Processes vermieden wurde. Die abdestillirte Säure wurde in einer als Vorlage dienenden Retorte, von wo die Dämpfe durch eine Liebig'sche Kugelhöhre mit schwefelsäurehaltigem Wasser weitergeleitet wurden, aufgesammelt. Nachdem die Temperatur vorsichtig bis zum beginnenden Glühen erhöht worden war und der Inhalt des Kolbens eine gleichartig braune Farbe angenommen hatte, wurde mit Vorsicht abgekühlt und die Operation bis zu constantem Gewicht wiederholt, welches jedoch schon nach der zweiten Behandlung erreicht war. Sowohl der Retorteninhalt als das Waschwasser von sämtlichen Zu- und Ableitungsröhren, wie auch das Abspülwasser des Stöpsels wurden nun gemischt. Der grösste Theil der freien Säure wurde abgedampft, der Rest mit Ammon neutralisirt, worauf mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Nach Filtrirung auf einem ganz kleinen Filter wurde der Schwefelwismuth durch Glühung zu Oxyd umgebildet und die Filterasche war, obschon verschwindend klein, unter der Wägung mit der Asche eines ähnlichen Filters tarirt worden. Die solchergestalt gefundene Oxydmenge betrug 2 bis 5 mg. Die vier letzten Versuche wurden mit einem Metall angestellt, welches durch Reduction des in den ersten vier Versuchen gebildeten Oxyds im Wasserstoffstrome dargestellt war.

|    |          |         |       |          |       |            |        |       |            |
|----|----------|---------|-------|----------|-------|------------|--------|-------|------------|
| 1. | 7,7975 g | Wismuth | gaben | 8,6975 g | Oxyd, | enthaltend | 10,348 | Proc. | Sauerstoff |
| 2. | 10,1785  | "       | "     | 11,3495  | "     | "          | 10,318 | "     | "          |
| 3. | 12,4040  | "       | "     | 13,8370  | "     | "          | 10,356 | "     | "          |
| 4. | 5,6420   | "       | "     | 6,2945   | "     | "          | 10,366 | "     | "          |
| 5. | 4,3295   | "       | "     | 4,8292   | "     | "          | 10,344 | "     | "          |
| 6. | 6,2515   | "       | "     | 6,9720   | "     | "          | 10,334 | "     | "          |
| 7. | 3,1760   | "       | "     | 3,5425   | "     | "          | 10,345 | "     | "          |
| 8. | 5,1900   | "       | "     | 5,7890   | "     | "          | 10,347 | "     | "          |

---

54,9690 g Wismuth gaben 61,3110 g Oxyd,

woraus sich  $\text{Bi} = 1300,12$  berechnen lässt oder, mit  $\text{H} = 1$ ,  $\text{Bi} = 207,5$



Dumas <sup>1)</sup> suchte im Jahre 1859 das Bi durch Analyse des Chlorwismuths zu bestimmen. Das Chlorid wurde mit Natriumcarbonat in einer Menge, die das 6- bis 7 doppelte des Chloridgewichts betrug, zersetzt. Nach vollständiger Auswaschung wurde die Chlormenge im Filtrate durch Titrirung mit Silber bestimmt. Das Chlorid wurde durch Verbrennung des Wismuths in einem Chlorstrome und danach folgende Destillation über metallisches Wismuth dargestellt. Zum Versuche 1. wurde ein weniger reines Präparat von bräunlicher Farbe, worin einzelne dunkle Flocken, die wahrscheinlich von verkohltem organischem Stoff herrührten, benutzt. Eine neue Stoffmenge wurde dargestellt, in drei Portionen getheilt, von welcher die erste (im Versuche 2. angewendet) noch von schwacher bräunlicher Farbe war, die zweite (im 3. bis 6. Versuche benutzt) und die dritte (im 7. bis 9. Versuche angewendet) hingegen vollständig farblos waren.

Die Nichtübereinstimmung der Versuche geht deutlich aus den beigefügten Atomgewichten, die nach Dumas mit  $\text{Ag} = 108$ ,  $\text{Cl} = 35,5$  berechnet sind, hervor:

|      |        |           |              |        |          |                      |         |
|------|--------|-----------|--------------|--------|----------|----------------------|---------|
| [1.] | 3,506  | g Chlorid | verbrauchten | 3,545  | g Silber | $\text{Bi} = 213,93$ | (Dumas) |
| [2.] | 1,149  | "         | "            | 1,168  | "        | $\text{Bi} = 212,2$  | "       |
| [3.] | 1,5965 | "         | "            | 1,629  | "        | $\text{Bi} = 211,0$  | "       |
| 4.   | 2,1767 | "         | "            | 2,225  | "        | $\text{Bi} = 210,47$ | "       |
| [5.] | 3,0810 | "         | "            | 3,144  | "        | $\text{Bi} = 211,0$  | "       |
| 6.   | 2,4158 | "         | "            | 2,470  | "        | $\text{Bi} = 210,39$ | "       |
| 7.   | 1,7107 | "         | "            | 1,752  | "        | $\text{Bi} = 209,88$ | "       |
| 8.   | 3,5230 | "         | "            | 3,6055 | "        | $\text{Bi} = 210,08$ | "       |
| 9.   | 5,2410 | "         | "            | 5,361  | "        | $\text{Bi} = 210,27$ | "       |

Aus den letzten Versuchen, die mit grösster Genauigkeit und mit dem reinsten Stoffe ausgeführt sind, schliesst Dumas, dass  $\text{Bi} = 210$  (mit  $\text{H} = 1$ ) oder, mit  $\text{O} = 100$ ,  $\text{Bi} = 1312,5$  ist.

Die Summe der am besten mit einander gegenseitig übereinstimmenden Versuche (d. h. die nicht eingeklammerten), welche mit der reinsten Substanz angestellt sind, zeigt uns, dass 15,0672 g Chlorid 15,4135 g Silber verbrauchten, woraus wir nach unserer Berechnung  $\text{Bi} = 1313,48$  erhalten.

Es ist jedoch ersichtlich, dass selbst die letzten Versuche nicht eine solche Uebereinstimmung erweisen, als die Versuche von Schneider; wie auch die von ihm benutzte Verfahrungsweise weit der Analyse des Chlorids vorzuziehen ist. Dumas giebt keine Garantie, dass er bei Destillation des Chlorids eine partielle Oxydirung vermieden, aller Wahrscheinlichkeit nach hat es basisches Chlorid enthalten, wodurch die Bestimmung des Bi zu hoch würde.

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3], LV, 176.



Wegen der Schwierigkeit, ein vollständig arsenfreies Wismuthmetall zu erhalten, bezweifelte Löwe<sup>1)</sup> neulich, dass dies bei den vorigen Bestimmungen gelungen war. Er hatte daher seine Aufmerksamkeit besonders darauf gerichtet, ein Metall frei von Arsen zu präpariren und fällte es zu diesem Zwecke mittelst Traubenzucker aus einer alkalischen Glycerinlösung basischen Wismuthnitrats, nachdem sonstige Verunreinigungen schon im Voraus entfernt waren. Mit dem solcherweise dargestellten reinen Metalle nahm er nun zwei Atomgewichtsbestimmungen vor. Das Metall wurde in einem geneigt gestellten birnförmigen Kolben mit langem Halse mittelst reiner Salpetersäure gelöst, die Lösung in einer geräumigen Platinschale eingedampft, und danach unter gehörigen Vorsichtsmaassregeln bis zum Schmelzen des Oxyds erhitzt. Das Erhitzen wurde wiederholt, bis das Gewicht sich constant erwies. Ob die Gewichte zum Vacuum reducirt sind, ist nicht angegeben.

|    |         |          |       |        |         |            |        |                  |
|----|---------|----------|-------|--------|---------|------------|--------|------------------|
| 1. | 11,309  | g Metall | gaben | 12,616 | g Oxyd, | worin also | 10,360 | Proc. Sauerstoff |
| 2. | 12,2776 | "        | "     | "      | 13,694  | "          | "      | "                |

---

23,5866 g Metall gaben 26,310 g Oxyd d. i. Bi = 1299,15 (207,36 mit H = 1).

Wie Löwe selbst bemerkt, wird ein geringer Fehler in dem Gewichte des Oxyds eine bedeutende Variation in dem Atomgewichte hervorbringen. Es lässt sich wohl denken, dass beim Lösen des Metalls in Salpetersäure ein Verlust entstanden sein kann, denn die angewendeten Vorsichtsmaassregeln waren wohl kaum hinreichend, um einem Wegreissen von der durch die Gasentwicklung vollständig pulverisirten Flüssigkeit vollständig zu entgehen. Ein solcher Verlust würde aber das Atomgewicht zu hoch ausfallen lassen, woraus wir wohl schliessen dürfen, dass ein in dieser Richtung etwa begangener Fehler sehr klein gewesen ist.

Noch in diesem Jahre<sup>2)</sup> begrüßen wir unter mehreren neuen Atomgewichtsbestimmungen von Marignac, auch die des Wismuths.

Aus einer möglichst wenig sauren Lösung des Nitrats fällte er mit Wasser fractionirt drei Portionen basischen Nitrats. Alle drei Fällungen wurden, jede für sich, durch Glühen in Oxyd verwandelt, welches sich bei Prüfung auf Salpetersäure oder dessen Zersetzungsproducte vollständig frei davon erwies.

Das Oxyd wurde in sinnreicher Weise in einer Wasserstoffatmosphäre, die jedoch nur durch Diffusion mit jenem in Berührung kam, reducirt, wobei sich die folgenden Resultate ergaben:

---

<sup>1)</sup> Fresenius, Zeitschr. 1883, 498 — <sup>2)</sup> Ebend. XXIII, 1884, 120.



|       |    | Oxyd    | Verlust an<br>Sauerstoff | Proc. Sauerstoff |
|-------|----|---------|--------------------------|------------------|
| I.    | 1. | 2,646   | 0,273                    | 10,317           |
|       | 2. | 6,7057  | 0,6910                   | 10,304           |
| II.   | 3. | 3,6649  | 0,3782                   | 10,319           |
|       | 4. | 5,8024  | 0,5981                   | 10,308           |
| III.  | 5. | 5,1205  | 0,5295                   | 10,341           |
|       | 6. | 5,5640  | 0,5742                   | 10,320           |
| Summa |    | 29,5035 | 3,0440                   |                  |

Aus der Summe erhalten wir  $\text{Bi} = 1303,85$  (d. i. 208,11 wenn  $\text{H} = 1$ ).

Auch hier würden die möglichen Fehlerquellen das Atomgewicht eher zu hoch als zu niedrig ausfallen lassen. Es liesse sich nämlich denken (wie Marignac selbst angiebt), dass der Wasserstoff Spuren von Schwefel-, Arsen- oder Kohlenwasserstoff enthielt, und dass diese fremden Elemente sich mit dem Metall verbinden und dessen Gewicht vermehren könnten, und ferner, dass bei der Reduction sich zuerst ein niederes Oxyd bildet, welches von geschmolzenem Metall umhüllt, gegen völlige Reduction geschützt wird.

Marignac nahm daher eine andere Versuchsreihe vor, auf die Ueberführung von Oxyd in Sulfat basirt. Das wegen der Hygroscopicität vorher stark erhitzte Oxyd wurde in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt, bei gelinder Hitze zur Trockne eingedampft, so dass der Siedepunkt nie erreicht wurde, und danach vorsichtig weiter erhitzt. Die Behandlung mit Schwefelsäure und das Erhitzen wurde wiederholt, bis das Gewicht sich constant zeigte. Marignac giebt an, dass es verhältnissmässig nicht schwierig ist, die Temperatur so zu reguliren, dass alle freie Schwefelsäure ausgetrieben wird und doch noch keine Zersetzung eintritt.

|       |    | Oxyd<br>g | Sulfat<br>g | Sulfat<br>Proc. |
|-------|----|-----------|-------------|-----------------|
| I.    | 1. | 2,6503    | 4,0218      | 151,749         |
|       | 2. | 2,8025    | 4,2535      | 151,775         |
| II.   | 3. | 2,710     | 4,112       | 151,734         |
|       | 4. | 2,813     | 4,267       | 151,688         |
| III.  | 5. | 2,8750    | 4,3625      | 151,739         |
|       | 6. | 2,7942    | 4,2383      | 151,682         |
| Summa |    | 16,6450   | 25,2551     |                 |

Mit  $\text{S} = 200,38$  berechnen wir hieraus  $\text{Bi} = 1301,00$  (207,66 wenn  $\text{H} = 1$ ).

Die genaue Uebereinstimmung dieser Zahl mit denen von Löwe und Schneider gefundenen, deutet darauf hin, dass das Atomgewicht



des Wismuths sehr in der Nähe von 1300 liegt, und dass jedenfalls die Bestimmung von Dumas unrichtig ist.

Berzelius benutzte ursprünglich nach Analogie mit anderen Basen, die Formel des Oxyds als  $\text{BiO}_2$ , veränderte aber im Jahre 1827 in Uebereinstimmung mit den Wärmecapacitätsbestimmungen Dulong und Petit's dieselbe zu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Als Stromeyer im Jahre 1832 bei der Behandlung des Oxyduls mit unterchlorigsaurem Natron ein höheres Oxyd bekam, welches  $1\frac{1}{2}$  mal so viel Sauerstoff als das Oxydul enthielt, betrachtete er die Zusammensetzung des Oxyduls als  $\text{BiO}$ , die des Oxyds als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  <sup>1)</sup>. Es ergab sich indess, dass nach Versuchen von Jaquelin und Arppe das von Stromeyer dargestellte Oxyd nicht rein war, sondern mehrere Verunreinigungen, darunter Natron und unterchlorige Säure, enthielt, während dies höhere Wismuthoxyd (Wismuthsäure) in reinem Zustande eine Sauerstoffmenge enthält, welche sich zu der des Oxyduls wie 6:3 verhält. Regnault machte deshalb den Vorschlag, das Atomgewicht des Bi in Uebereinstimmung mit der Wärmecapacität und der Formel  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  festzustellen.

### Cu. Kupfer.

Proust <sup>2)</sup> fand, dass das schwarze Kupferoxyd stets seine Bestandtheile im Verhältnisse 100 Thle. Kupfer : 25 Thln. Sauerstoff enthält. Er bestimmte dies Verhältniss theils durch Auflösung des Metalls in Salpetersäure, Eindampfung und Glühung desselben, und theils durch Fällung einer salpeter- oder schwefelsauren Lösung des Metalls mit Natriumcarbonat und Glühung des gebildeten Niederschlags.

Versuche von Gay-Lussac <sup>3)</sup> ergaben eine etwas kleinere Sauerstoffmenge, nämlich 100 Thle. Kupfer : 24,58 Thln. Sauerstoff.

Berzelius <sup>4)</sup> bestätigte dies im Jahre 1810, erhält jedoch ziemlich variirende Werthe, je nachdem er das Oxyd durch Verbrennung dünner Kupferblätter, durch Lösung des gebildeten Nitrats in Salpetersäure, Eindampfung und Glühung im Kolben, oder endlich durch Glühung des aus der salpetersauren Lösung des Metalls mittelst Alkalicarbonat gefällten Carbonats erhält. Die beiden letztgenannten Methoden betrachtet er, und mit Recht, als die genauesten, namentlich nachdem er im Filtrate des Kupfercarbonats fernerhin etwas Schwefelkupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt hatte, welches durch Glühung zu Kupferoxyd umgebildet wird. Ein solcher Versuch ergibt das Verhältniss 100 Thle. Kupfer : 24,1 Thln. Sauerstoff im Oxyd.

Durch Lösung von 10 g Kupfer in Salpetersäure in einer Retorte, Abdestillirung der Säure, und Glühung des Rückstandes, während die

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. XIII. — <sup>2)</sup> Crell's Ann. 1800, I. — <sup>3)</sup> Mém. d'Arc. 2. — <sup>4)</sup> Afhdl. i Fys. etc. III, 180.



überdestillirte Säure wieder umdestillirt wurde, und die restirende grüne Flüssigkeit zuerst mit Alkalicarbonat, darauf das Filtrat des hierdurch gebildeten Niederschlags wie ehemals mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde, fand Berzelius, dass 100 Thle. Kupfer 24,5 Thle. Sauerstoff aufnehmen. Nach Schätzung der Schwefel- und Kohlenstoffmenge des benutzten Metalls zu  $\frac{1}{2}$  Proc. würde das Verhältniss eben in Uebereinstimmung mit Proust zu 100 : 25 verändert werden.

Dalton bestimmte aus der durch Salpetersäure entwickelten Stickoxydmenge ebenfalls das Verhältniss zu 100 : 25, während Thomson dasselbe Verhältniss aus der Synthese des Kupfersulfürs erhalten. — Im Kupfersulfür hatte Berzelius<sup>1)</sup> 100 Thle. Kupfer : 25,6 Thln. Schwefel gefunden, Thomson erklärt aber, dass das von jenem benutzte Kupfer oxydhaltig gewesen sei und findet unter Benutzung von Kupfer, das zu diesem Zwecke speciell dargestellt wurde, dass dasselbe gerade 25 Thle. Schwefel aufnimmt, welches, da er S genau  $= 2 \times O$  annimmt, der ähnlichen Menge des Sauerstoffs im Kupferoxyde entspricht.

John Davy<sup>2)</sup> löste 80 grains Kupferchlorür in Königswasser, und schlug mit Eisen nieder, wodurch er 51,2 grains metallisches Kupfer erhielt, d. i., mit  $Cl = 221,61$ ,  $Cu = 393,98$ .

80 grains Kupferchlorür, in Salpetersäure gelöst, gaben mit Silbernitrat 117,5 grains Silberchlorid, d. i. nach unserer Berechnung  $Cu = 380,06$ .

Endlich löste er 40 grains Kupferchlorid in Wasser, mit Salzsäure versetzt, und fällte hieraus mittelst Eisen 18,8 grains Kupfer, woraus wir  $Cu = 393,03$  berechnen.

Indess erkannte Berzelius<sup>3)</sup> die Unsicherheit, die wegen der lose geschätzten Bestimmung des Kohlenstoffs und Schwefels seinen vorhergehenden Versuchen anklebte. Er nahm deshalb, wie bei der Bestimmung des Pb, eine Analyse durch Reduction des Oxyds in einem Wasserstoffstrome vor. Behufs Darstellung des reinen Kupferoxyds löste er dasselbe in Ammon, dampfte diese Lösung ein, löste wiederum in Salpetersäure, fällte mit Alkalicarbonat, und glühte den Niederschlag.

1. 7,68075 g Oxyd gaben 6,13075 g Kupfer d. i.  $Cu : O = 100 : 25,282$

2. 9,6115 „ „ „ 7,6725 „ „ „  $Cu : O = 100 : 25,272$

Berzelius betrachtete den letzten Versuch, weil mit der grössten Stoffmenge angestellt, als den genauesten, der Unterschied der beiden Versuche ist jedoch so gering, dass es natürlich erscheint, den Mittelwerth zu wählen, welcher  $Cu = 395,60$  ergiebt.

<sup>1)</sup> Afhdl. i Fys. etc. III, 187. — <sup>2)</sup> Phil. Trans. 1812. — <sup>3)</sup> Afhdl. i Fys. etc. VII, 1818.



Da indess hinsichtlich des von dem reducirten Metall absorbirten Wasserstoffs keine Correction angegeben ist, wiederholten Erdmann und Marchand<sup>1)</sup> die Versuche im Jahre 1844 nach einem grösseren Maassstabe, und unter besonderer Berücksichtigung der erwähnten Fehlerquelle, indem sie nach der Reduction das Kupfer wiederum in einem Wasserstoffstrome verbrannten und das hierbei gebildete Wasser wogen. Der Versuch 1., der mit der grössten Stoffmenge vorgenommen wurde, ergab, das 1,8 mg Wasserstoff zurückgehalten worden waren, und dies konnte auf das Resultat keinen Einfluss ausüben. Das zu ihren Versuchen verwendete Kupferoxyd wurde durch Lösung von reinem galvanisch ausgefälltem Kupfer in Salpetersäure, und Glühung des dadurch erhaltenen Nitrats, welches wiederum in einem trockenen atmosphärischen Luftstrome ausgeglüht wurde, nachdem es in die Reductionsröhre gefüllt worden war, dargestellt. Nach beendigter Reduction und Abkühlung im Wasserstoffstrome wurde dieser durch trockene atmosphärische Luft vor der Wägung ausgetrieben. In den Versuchen 3. und 4. wurde die Röhre vor der Wägung luftleer gemacht; in den anderen Fällen wurde die vertriebene Luftmenge hinsichtlich der  $D_{CuO} = 6,4$ ,  $D_{Cu} = 8,9$  berechnet, während hinsichtlich der von den Gewichten (Platin) ausgetriebenen Luftmasse keine Correction vorgenommen wurde.

|    | Kupferoxyd  |           | Kupfer      |           | Kupfer<br>Proc. |
|----|-------------|-----------|-------------|-----------|-----------------|
|    | an der Luft | im Vacuum | an der Luft | im Vacuum |                 |
| 1. | 63,8841     | 63,8962   | 51,032      | 51,0391   | 79,878          |
| 2. | 65,1466     | 65,1590   | 52,029      | 52,0363   | 79,860          |
| 3. | —           | 60,2878   | —           | 48,1540   | 79,873          |
| 4. | —           | 46,2700   | —           | 36,9449   | 79,845          |

Im Ganzen 235,6130 g Oxyd gaben 188,1743 g Kupfer,  
d. h.  $Cu = 396,61$ .

Dumas<sup>2)</sup> giebt an, dass er aus Versuchen über Reduction des Kupferoxyds zu Kupfer und Umbildung zu Sulfür annimmt, dass Cu zwischen 63 H und 64 H liegt, ohne jedoch diese Versuche selbst als entscheidend anzusehen.

Millon und Comaille<sup>3)</sup> versuchten das Cu durch Oxydirung des Metalls mit Salpetersäure und Glühung des Nitrats zu bestimmen, fanden aber, dass hierbei mit den Dämpfen eine bedeutende Stoffmenge fortgeht. Bei Versuchen mit 1,3305 g Kupfer erlitten sie, obgleich die Glühung in einem geschlossenen Platintiegel bewerkstelligt wurde, einen Verlust von 70 mg Oxyd (!). Sie zogen deshalb vor, reines aus dem Nitrat dargestelltes Kupferoxyd mit reinem Wasserstoff zu reduciren, letzteres durch glühende Kupferspäne vom Sauerstoff zu befreien,

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. XXXI, 389. — <sup>2)</sup> Ann. chim. et phys. [3] LV. —

<sup>3)</sup> Compt. rend. 1863, LVII, 145.



und darauf das gebildete Wasser zu wiegen. Hiernach bestimmten sie in 3 Versuchen  $\text{Cu} = 1. 394,31; 2. 394,80; 3. 394,55$ . Da ihre Versuche aber mit verhältnissmässig kleinen Mengen angestellt waren und ohnedem die einzelnen Angaben über die Ausführung der Versuche fehlen (in der Abhandlung ist z. B. nicht angegeben, ob das Wasser im tropfbar flüssigen Zustande oder nach Absorption des Chlorcalciums gewogen worden, und Aehnliches), sind diese nicht im Stande, die Resultate anderer Forscher umzustossen.

Eine Fehlerquelle ist jedoch noch bei den Versuchen Erdmann und Marchand's möglich, nämlich, dass das angewendete Kupferoxyd oxydulhaltig gewesen ist. Sie suchten dies wohl dadurch zu vermeiden, dass sie nicht in einem hessischen Tiegel über Kohlenfeuer glühten, es ist aber eine Frage, ob beim Glühen im Platintiegel über eine Weingeistflamme jede Quelle der Reduction vermieden worden. Es wäre denkbar, dass einige der in der Flamme vorhandenen unverbrannten, reducirten Luftarten in den Tiegel, entweder durch die Platinmasse selbst oder zwischen Tiegel und Deckel sich eingedrängt hätten. Nach Favre und Maumené<sup>1)</sup> soll das Oxyd bei zu starker und lange dauernder Glühung geradezu etwas Sauerstoff abgeben können. In solchem Falle würde der von Erdmann und Marchand gefundene Werth zu hoch sein.

Sodann unternahm es Hampe<sup>2)</sup> 1874, neue Bestimmungen über das Atomgewicht des Kupfers auszuführen. Seine Absicht war, die folgenden vier Methoden zu benutzen:

1. Zersetzung von Silbersalzen mittelst einer genau gewogenen Menge von chemisch reinem Kupfer, und Auswägung des gefällten Silbers;

2. Bestimmung mit Hülfe des Faraday'schen Gesetzes der elektrolytischen Aequivalenz;

3. Reduction einer gewogenen Menge chemisch reinen Kupferoxyds durch Wasserstoffgas, und Bestimmung des metallischen Kupfers;

4. Elektrolyse einer bekannten Menge chemisch reinen Kupfervitriols.

Als Material zu diesen Versuchen stellte er mit grosser Sorgfalt eine bedeutende Menge chemisch reines Kupfer dar. Aus Altenauer Kupfervitriol, der nur 0,03 Proc. fremde Metalle enthielt, wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren Kupferrhodanür gefällt. Dasselbe wurde nach Abrösten in der Muffel durch Schwefelsäure wieder in reines Vitriol umgewandelt, und hieraus das Kupfer elektrolytisch ausgefällt, wobei der Strom stets vor der Entfärbung der Lösung unterbrochen ward. Das vollständig rein gewaschene Metall wurde jetzt in einem

---

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. XXV, 41. — <sup>2)</sup> Fresenius' Zeitschr. XIII, 1874, 352.



Porzellanschiffchen im Kohlensäurestrom, behufs Zersetzung der etwa noch beigemengten Spuren von Kupfervitriol, geschmolzen. Der Kohlensäurestrom wurde, um vollständige Reduction zu Metall zu erzielen, durch einen Wasserstoffstrom ersetzt, wonach das Erstarren und vollständiges Erhalten des Kupfers wieder im Kohlensäurestrom stattfand.

Leider zeigte sich die unter 1. genannte Bestimmungsweise als unbrauchbar wegen einer nicht zu entgehenden Löslichkeit des fein zertheilten Silberniederschlages in heissem Wasser.

Auch das in 2. genannte Verfahren musste verlassen werden, weil wegen der unregelmässigen Abscheidung des Silbers keine übereinstimmenden Werthe erhalten werden konnten.

Dagegen gaben die beiden letzten Methoden sehr erfreuliche Resultate.

Das chemisch reine Kupfer wurde in reiner Salpetersäure gelöst, die Lösung zum Ausscheiden des basischen Nitrats eingedampft, und dies in kleinen Portionen geglüht, wodurch ein vollständig reines Oxyd erhalten wurde. Nach dem Einfüllen in die Reductionsröhre wurde das Oxyd noch eine Stunde lang im Sauerstoffstrome geglüht. Nach dem Erkalten wurde der Sauerstoffstrom durch reine atmosphärische Luft verdrängt, wonach die Röhre verschlossen und gewogen wurde. Die Operation wurde stets bis zur Constanz des Gewichtes wiederholt.

Die Reduction geschah in einem reinen Wasserstoffstrome, zuletzt unter sehr starker Erhitzung, um das Kupfer zum Sintern zu bringen. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome wurde dieser durch atmosphärische Luft verdrängt, die Röhre verschlossen und gewogen. Es zeigte sich bei dem Wiedererhitzen in trockenem Sauerstoffgas, dass eine mit dem Apparate verbundene gewogene Chlorcalciumröhre keine Gewichtszunahme erwies, so dass also das poröse Kupfer keinen Wasserstoff auf seiner Oberfläche condensirt hatte.

Die Versuchsergebnisse waren, indem sowohl Stoff wie die Gewichte auf den leeren Raum reducirt wurden:

|       | Kupferoxyd      | Kupfer   | Cu     |
|-------|-----------------|----------|--------|
| 1.    | 20,3270         | 16,2279  | 395,89 |
| 2.    | 20,68851        | 16,51669 | 395,92 |
| 3.    | 10,10793        | 8,06926  | 395,81 |
| <hr/> |                 |          |        |
|       | Summa: 51,22344 | 40,81385 |        |

woraus sich Cu = 395,88 berechnen lässt.

Leider zeigte es sich als unmöglich, durch rückwärtige Verbrennung des Kupfers zu Oxyd eine Controle für diese Bestimmung zu erhalten. Das gebildete Oxyd war nämlich so dicht und steinhart, dass der Sauerstoffstrom es nicht durchdringen konnte und so eine vollständige Umwandlung verhindert wurde.



Die unter 4. genannte Methode gestattet das Atomgewicht des Kupfers als von dem des Schwefels, nebst dem als Einheit fungirenden Werthe  $O = 100$ , abhängig zu bestimmen.

Das Kupfervitriol wurde sehr sorgfältig dargestellt aus dem schon elektrolytisch ausgefällten reinen Kupfer, durch Lösen in Salpetersäure, wiederholtes Eindampfen mit Schwefelsäure, Auswaschen und mehrmaliges Umkrystallisiren, unter besonderer Berücksichtigung des Umstandes, dass eine Lösung von völlig neutralem Kupfervitriol beim Kochen partiell in ein saures und ein basisches unlösliches Salz zerfällt. Das Entwässern geschah im Luftbade bei 250 bis 260° C., bis drei Wägungen vollständig übereinstimmten.

Dies ganz reine Sulfat wurde alsdann ohne Verlust vorsichtig in Wasser klar gelöst, mit etwas Salpetersäure versetzt und der Elektrolyse unterworfen. Hampe liess nach völliger Entfärbung der Flüssigkeit den Strom noch 12 Stunden länger wirken. Dann wurde die Flüssigkeit abgezogen, jede Spur von Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser entfernt, und der Platinconus mit dem Kupfer rasch mit absolutem Alkohol abgespritzt, getrocknet und gewogen.

Aus der abgezogenen Flüssigkeit wurde nach gehörigem Eindampfen und Wiederauflösen durch Schwefelwasserstoff etwas Kupfersulfid gefällt; dieser kleine Niederschlag wurde durch Glühen im Wasserstoffstrome in Sulfür umgewandelt und hieraus die entsprechende Kupfermenge berechnet. Dieselbe machte im Versuche 1. 0,00151 g, in 2. 0,00247 g aus. Indem diese Mengen den elektrolytisch erhaltenen Kupfermengen zugezählt werden, sind die auf den leeren Raum reducirten Gewichte:

- |    |                   |         |                    |       |             |
|----|-------------------|---------|--------------------|-------|-------------|
| 1. | 40,40300 g Sulfat | ergaben | 16,04958 g Kupfer, | d. i. | Cu = 395,67 |
| 2. | 44,64280 „ „ „    |         | 17,73466 „ „ „     |       | Cu = 395,70 |

---

85,04580 g Sulfat ergaben 33,78424 g Kupfer.

Aus der Summe erhalten wir  $Cu = 395,68$ .

Die schöne Uebereinstimmung der Hampe'schen Versuche, sowohl unter sich, wie mit denen von Berzelius, macht uns die Wahl zwischen den verschiedenen Bestimmungen des Cu leicht. Nehmen wir den Mittelwerth aus den beiden Versuchsreihen von Hampe, so erhalten wir  $Cu = 395,78$ , oder mit  $H = 1$ ,  $Cu = 63,17^1$ ). Wir gerathen hier in Streit mit der Hypothese Prout's, denn  $63 \times 6,265$

---

<sup>1</sup>) Die neulich von Baubigny (cfr. S. 46) ausgeführte Bestimmung von Cu, ist am nächsten als eine Bestätigung der Hampe'schen Versuche zu betrachten. — 1. 4,022 g entwässertes Sulfat hinterliessen beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur des Goldes 2,0035 g Kupferoxyd. — 2. 2,596 g Sulfat (aus der Mutterlauge des vorigen Präparates erhalten) gaben bei gleicher Behandlung 1,293 g Oxyd. Wir berechnen mit  $S = 200,38$  aus 1.  $Cu = 396,66$ , aus 2.  $Cu = 396,54$ . Eine nicht ganz vollständige Zersetzung des Sulfates wird das Atomgewicht zu hoch ausfallen lassen.



$= 394,70$  und  $63,5 \times 6,265 = 397,83$ . Würde man die Bestimmungen von Erdmann und Marchand vorziehen, so zeigt sich keine bessere Uebereinstimmung mit der genannten Hypothese, es müsste denn sein, dass man auch  $H = 6,25$  annähme, wodurch  $63,5 \times 6,25 = 396,87$  dem Werthe  $Cu = 396,61$  sehr nahe kommt.

Die Formel der Oxyde folgerte daraus, dass das Oxydul doppelt so viel Kupfer mit gleicher Menge des Sauerstoffs enthielt, als das Oxyd. Da zugleich das Oxyd am meisten salzbildend war, während das Oxydul sich den Eigenschaften des Suboxydes näherte, benutzte Berzelius ursprünglich die Formeln  $CuO$  und  $CuO_2$ , die später bei der Reduction nach der Wärmecapacität zu  $Cu_2O$  und  $CuO$  reducirt wurden.

### Fe. Eisen.

Auch das Atomgewicht des Eisens ist fast immer aus der Zusammensetzung des Oxydes, bisweilen aus der des Oxyduls bestimmt. Schon unter den frühesten Versuchen ergab es sich, dass die Sauerstoffmenge im Oxydul und Oxyde sich verhält wie 2:3, während die beiden Schwefelverbindungen den Schwefel im Verhältniss wie 1:2 enthielten, woraus Berzelius die Formeln  $FeO_2$ ,  $FeO_3$  und  $FeS_2$  und  $Fe_2S_4$ , oder später  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeS$ ,  $FeS_2$  ableitete.

Buchholz<sup>1)</sup> bestimmte im Jahre 1807 diejenige Menge Eisenoxyd, die man durch Oxydirung des Eisens erhalten konnte. Das angewendete Eisen liess bei Lösung in schwacher Chlorwasserstoffsäure  $\frac{1}{8}$  Proc. Kohlenstoff zurück. 100 Thle. Feilspäne dieser Art ergaben alsdann bei Lösung in Salpetersäure, Eindampfung und Glühen, 142 Thle. Eisenoxyd, so dass dies 29,57 Proc. Sauerstoff enthielt.

Lavoisier hat zwar angegeben, dass er 40 Proc. Sauerstoff gefunden hatte, aber Buchholz betrachtet dies als eine fehlerhafte Ausdrucksweise, anstatt 40 Thle. Sauerstoff auf 100 Thle. Eisen, wodurch die Abweichung geringer wird.

Darso<sup>2)</sup> fand gleichzeitig, dass 100 g Eisenspäne durch lange dauernde und starke Calcination in einem Tiegel 56 g Sauerstoff aufnehmen, was indess wohl auf einem Irrthum beruht.

Berzelius<sup>3)</sup> löste Claviersaiten in Chlorwasserstoffsäure, oxydirte durch Kochen mit Salpetersäure und fällte mit Ammon. Der Niederschlag wurde vollständig ausgewaschen und geglüht. Hierbei gaben 100 Thle. Eisen 143,5 Thle. Eisenoxyd. Demnächst wurde der Kohlenstoffgehalt ( $\frac{1}{2}$  Proc.) des Eisens bestimmt, indem die bei Lösung des Eisens in Säure entwickelte Luft mit reinem Sauerstoff über Kalkwasser verbrannt, und das gefällte Kalkcarbonat gewogen wurde. Hierdurch

<sup>1)</sup> Gehlen's Journ. III, 697. — <sup>2)</sup> Ebend. S. 661. — <sup>3)</sup> Afhdl. i Fys. etc. III, 213.



wird das Verhältniss zu 100 Thln. Eisen und 44,25 Thln. Sauerstoff verändert.

Mehrere Versuche, die in gleicher Weise wie hier ausgeführt worden waren, und zum Theil durch Auflösung des Eisens in Salpetersäure, Eindampfung und Glühen bewerkstelligt wurden, ergaben ziemlich constant eine Zunahme von 44,25 bis 44,50 Proc. Sauerstoff.

Der Unterschied der Berzelius'schen und Buchholz'schen Werthe muss darin gesucht werden, dass der erstgenannte nur das chemisch gebundene, der letztere nur den als Graphit im Eisen beigemengten Kohlenstoff bestimmt hat, so dass wahrscheinlich der Kohlenstoffgehalt in beiden Fällen bedeutend grösser, als angegeben, war.

Magnus<sup>1)</sup> findet jedoch die Berzelius'schen Versuche dadurch bestätigt, als er bei der Reduction des Eisenoxyds im Wasserstoffstrome einen Gewichtsverlust von 30,67 Proc. findet. Das Verhältniss  $\text{Fe}_2 : \text{O}_3 = 100 : 44,375$  (d. i. der Durchschnitt der obenstehenden Versuche) ergiebt alsdann  $\text{Fe} = 338,25$ ; während das Verhältniss  $100 : 42$ , als von Buchholz gefunden und von Gay-Lussac, bei Versuchen in ähnlicher Weise ausgeführt, bestätigt,  $\text{Fe} = 357,14$  giebt.

Dalton bestimmte, von der Zusammensetzung des Oxyduls ausgehend, den Sauerstoffgehalt des Oxyds, indem er eine Lösung einer bekannten Menge Ferrosulfats mittelst Chlor, oder besser mittelst einer Chlorkalklösung von voraus bestimmtem Gehalt, vollständig oxydirte und daraus berechnete, wie viel Sauerstoff hierbei in Wirkung trat. Es zeigte sich hierbei das Verhältniss der Sauerstoffmengen der beiden Oxyde als 2 : 3.

Sowohl Dalton als Gay-Lussac und Thomson haben die Zusammensetzung des Eisenoxyduls aus dem bei Lösung des Eisens in schwacher Säure entwickelten Wasserstoffvolumen bestimmt, und ungefähr übereinstimmende Resultate gefunden, nämlich 100 Thle. Eisen und circa 28 bis 28,6 Thle. Sauerstoff. Wegen der weniger genau bekannten Verhältnisse, unter welchen die Sauerstoffmenge dem Volumen des Wasserstoffs nach berechnet werden sollten, kam Berzelius durch die Analyse des dem Oxydul analog zusammengesetzten Sulfürs zu einem besseren Resultate. 2 g Schwefeleisen gaben nämlich nach Oxydierung mit Königswasser, und Fällung des Schwefels mit Chlorbaryum 5,38 g Baryumsulfat, worin er 0,74 g Schwefel annahm; man hat folglich  $\text{Fe} : \text{S} = 100 : 58,75$  oder  $\text{Fe} : \text{O} = 100 : 29,32$ , woraus  $\text{Fe} = 341,10$ .

John Davy<sup>2)</sup> nahm einige ziemlich abweichende Bestimmungen des Fe aus dessen Chlorverbindungen vor. Er löste 50 grains Eisenchlorür (durch Eindampfen seiner Lösung und Erhitzen zur Rothgluth in einer schmalen Glasröhre erhalten) in Wasser, wobei 3 grains schwarzes Oxyd zurückgelassen wurden, fällte die Lösung mit Silber-

---

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. III, 84. — <sup>2)</sup> Phil. Trans. 1812.



nitrat, und erhielt hierbei 102,5 grains Silberchlorid. Wir berechnen hieraus mit  $\text{Ag} = 674,61$  und  $\text{Cl} = 221,61$   $\text{Fe} = 378,67$ .

In einem anderen Versuche dampfte er eine Lösung des rothen Chlorids zur Trockne, löste von dem Salze 20 grains in Wasser und fällte hieraus mittelst Silberlösung 53 grains Silberchlorid, d. i.  $\text{Fe} = 349,77$ .

Stromeyer<sup>1)</sup> machte im Jahre 1826 darauf aufmerksam, dass die Angabe der Sauerstoffmenge im Eisenoxyde von Berzelius 0,5 Proc. zu hoch ist, und von Wackenroder<sup>2)</sup> erhalten wir später die näheren Angaben dieser Bestimmungen, welche er zum Theil unter der Leitung Stromeyer's ausgeführt hat. Bei fünf Versuchen über die Reduction des Eisenoxyds im Wasserstoffstrome ergibt sich, dass die Sauerstoffmenge als Maximumresultat 30,38 Proc., als Minimumresultat 30,01 Proc. beträgt. Er hegte indess die Vermuthung, dass das reducirte Eisen möglicherweise vom Wasserstoff einige Verunreinigungen aufgenommen haben könnte; auf die Reinheit dieses legte er kein besonderes Gewicht, und durch seine Versuche erzielte er nur das Resultat, dass eine erneute Bestimmung des Eisenatomgewichts wünschenswerth verblieb.

Svanberg<sup>3)</sup> und Norlin übernahmen nach Aufforderung von Berzelius diese Aufgabe. Bei ihren Versuchen über die Synthese des Eisenoxyds im Platintiegel, erhielten sie stetig einen zu hohen Werth für Fe; welches sie dem Umstande zuschrieben, dass das Eisenoxyd, wo es mit dem glühenden Platintiegel in Berührung kommt, etwas Sauerstoff einbüsst. Sie führten deshalb sowohl das Trocknen, als das Glühen der Eisenoxydlösung im tarirten Glaskolben aus, und fanden alsdann in sieben Versuchen  $\text{Fe} = 349,26$ .

| I. | Eisen   | Eisenoxyd | Fe      |
|----|---------|-----------|---------|
| 1. | 1,5257  | 2,1803    | 349,610 |
| 2. | 2,4051  | 3,4390    | 348,936 |
| 3. | 2,3212  | 3,3194    | 348,802 |
| 4. | 2,32175 | 3,3184    | 349,468 |
| 5. | 2,2772  | 3,2550    | 349,335 |
| 6. | 2,4782  | 3,5418    | 349,502 |
| 7. | 2,3582  | 3,2720    | 348,915 |

Im Ganzen 15,68735 g Eisen gaben 22,4258 g Oxyd, d. i.  $\text{Fe} = 349,26$

In einer anderen Reihe wird reines Eisenoxyd durch Reduction in einem Wasserstoffstrome analysirt, welcher durch eine alkalische Bleilösung gereinigt und darauf durch geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet ist. Es wurden sieben Versuche angestellt, woraus sich die Summe  $\text{Fe} = 350,60$  ergab.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. VI, 475. — <sup>2)</sup> Berzelius' Jahresber. XXIV, 121. — <sup>3)</sup> Ebend. S. 122.



| II. | Eisenoxyd | Eisen    | Fe       |
|-----|-----------|----------|----------|
| 1.  | 2,98353   | 2,08915  | 350,379  |
| 2.  | 2,41515   | 1,6910   | 350,2755 |
| 3.  | 2,99175   | 2,09455  | 350,185  |
| 4.  | 3,5783    | 2,505925 | 350,523  |
| 5.  | 4,1928    | 2,9375   | 350,1835 |
| 6.  | 3,1015    | 2,17275  | 350,916  |
| 7.  | 2,6886    | 1,88305  | 350,644  |

Im Ganzen 21,95153 g Oxyd gaben 15,373925 g Eisen, d. i.  $\text{Fe} = 350,60$

Es ist ersichtlich, dass beide Versuchsreihen sich jede um ihren Mittelwerth bewegen, und es muss folglich angenommen werden, dass eine der beiden Methoden mit einer constanten Fehlerquelle behaftet ist. Wahrscheinlich ist dies hinsichtlich der ersten Methode der Fall, obwohl die Ursache selbst nicht sicher nachgewiesen ist. In der Anwendung der Glaskolben ist der Fehler nicht zu suchen, nach Stas wird eben das Gewicht bei dem Glühen vermindert und musste in der Weise das Atomgewicht des Fe hierdurch zu hoch werden.

Indessen erhielten diese Versuche, und namentlich die der letzten Reihe, bald Bestätigung von mehreren Seiten, indem Berzelius<sup>1)</sup> selbst bekannt machte, dass er in dem von ihm früher benutzten Eisen Silicium gefunden hatte. Dies war alsdann unter der Oxydirung mit Salpetersäure in die Lösung übergegangen und hatte hierdurch bewirkt, dass das gefundene Atomgewicht des Eisens zu niedrig war. Er unternahm deshalb neue Synthesen mit ganz reinem Eisen, welches in Salpetersäure, fast ohne Luftentwicklung, gelöst, und alsdann im Platintiegel eingedampft und geglüht wurde. Hierbei wurde doch verhindert, dass der von der Lampe aufsteigende Luftstrom in den Tiegel eindrang, indem dieser in eine zu diesem Zwecke angebrachte Oeffnung in einer Eisenplatte, die also als Schirm gegen die reducirenden Luftarten diente, hinein gestellt wurde. Das Glühen wurde in dieser Weise bis zum constanten Gewichte fortgesetzt und er erhielt zwei Bestimmungen:

|    | Eisen  | Eisenoxyd | Fe      |
|----|--------|-----------|---------|
| 1. | 1,586  | 2,265     | 350,369 |
| 2. | 1,4133 | 2,0185    | 350,270 |
|    | 2,9993 | 4,2835    |         |

Die Summe giebt den Mittelwerth  $\text{Fe} = 350,33$ . Wurde der Schirm fortgenommen, so stieg der Werth für Fe.

Erdmann und Marchand<sup>2)</sup> stellten auch gleichzeitig Analysen des Eisenoxydes an. Fein zertheiltes Eisenoxyd durch Glühen des Ferrooxalats, theils an der Luft (A.), theils in einer Sauerstoffatmo-

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. XXIV, 123. — <sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. XXXIII, 1.



sphäre (B.) dargestellt, wurde wie gewöhnlich in einem Wasserstoffstrome reducirt. Bei dem Verdrängen desselben durch Luft nach der Reduction, erwies es sich jedoch als unmöglich, eine Wiederoxydirung des Eisens zu vermeiden. Sie zogen deshalb vor, die Wägungen vorzunehmen, nachdem die Reductionsröhre soweit als möglich von Luft leer gepumpt war, so dass das Eisenoxyd in einer verdünnten Luftatmosphäre, das reducirte Eisen in einer verdünnten Wasserstoffatmosphäre gewogen wurde.

|    | Eisenoxyd | Eisen    | Fe     |
|----|-----------|----------|--------|
| A. | 35,2576   | 24,685   | 350,22 |
|    | 24,2360   | 16,956   | 349,37 |
|    | 29,2576   | 20,4752  | 349,73 |
|    | 16,5210   | 11,56975 | 350,51 |
|    | 27,2189   | 19,0470  | 349,62 |
| B. | 14,251    | 9,982    | 350,74 |
|    | 9,155     | 6,410    | 350,27 |
|    | 10,527    | 7,37475  | 350,93 |

d. i. 166,4241 g Oxyd gaben 116,49970 g Eisen.

Die Summe aller Versuche giebt  $\text{Fe} = 350,06$ . Vielleicht würde es am richtigsten sein, den Mittelwerth der letzten Versuchsreihe B. allein zu wählen, weil die Werthe gegenseitig besser übereinstimmen, man erhält alsdann  $\text{Fe} = 350,67$ .

Als eine weitere Bestätigung der annähernden Richtigkeit dieses Werthes aber, jedoch ohne eine grössere Sicherheit der letzten Ziffern zu erlangen, fand Maumené<sup>1)</sup> im Jahre 1846 durch Analyse einiger Telegraphendrähte, dass diese aus sehr reinem Eisen bestanden; den Grad der Reinheit hat er jedoch nicht angegeben. Er machte sechs Versuche durch Auflösung von ca. 1,5 g dieses Eisens in schwachem Königswasser, Fällung mit Ammon, Waschen des filtrirten Niederschlages für Chlorwasserstoffsäure und Glühen. Hierbei erhielt er im Durchschnitt  $\text{Fe} = 350,01$ .

|    | Eisen  | Eisenoxyd | Fe     |
|----|--------|-----------|--------|
| 1. | 1,482  | 2,117     | 350,08 |
| 2. | 1,452  | 2,074     | 350,16 |
| 3. | 1,3585 | 1,941     | 349,82 |
| 4. | 1,420  | 2,0285    | 350,04 |
| 5. | 1,492  | 2,1315    | 349,96 |
| 6. | 1,554  | 2,220     | 350,00 |

Summa: 8,7585 g Eisen gaben 12,5120 g Oxyd, d. i.  $\text{Fe} = 350,01$ .

Wie man sieht, zeigen alle zuletzt besprochenen Versuche über die Zusammensetzung des Eisenoxyds bestimmt darauf hin, dass  $\text{Fe} = \text{ca.}$

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3] XXX, 380.



350 ist, die Bestimmungen weichen aber gegenseitig zu stark von einander ab, als dass man Sicheres hinsichtlich des genauen Werthes der Decimalstellen angeben kann. Selbst die am besten übereinstimmenden Versuche, nämlich Berzelius', Svanberg's und Norlins' Reihe II. ermangeln einer Correction der Wägung an der Luft.

Rivot<sup>1)</sup> machte im Jahre 1850 zwei Bestimmungen des Fe durch Reduction von Eisenoxyd in Wasserstoff, woraus er die Zahl  $\text{Fe} = 339$  ableitete.

1 g Eisenoxyd gab 0,6931 g Eisen, d. i.  $\text{Fe} = 338,76$

1 „ „ „ 0,6935 „ „ „  $\text{Fe} = 339,39$

Es ist aber durchaus keine Ursache vorhanden, diesen wenigen isolirt stehenden Versuchen, die auch nur mit kleinen Stoffmengen angestellt sind, gegenüber den vorher besprochenen Versuchen weitere Bedeutung beizulegen.

Wir wollen noch anführen, dass Dumas einen hiervon etwas abweichenden Werth durch die Analyse der Chlorverbindungen gefunden hat. Wegen der oft besprochenen Schwierigkeit aber, solche Chloride von vollständig normaler Zusammensetzung zu erhalten, kann man auf diesem Wege keine besonders genauen Resultate erwarten. Namentlich ergab das Eisenchlorid seines Feuchtigkeitsgehaltes wegen einen zu hohen Werth für Fe:

1. 1,179 g Eisenchlorid forderte 2,3475 g Silber

2. 1,242 „ „ „ 2,4710 „ „

---

2,421 g Eisenchlorid forderten 4,8185 g Silber

d. i.  $\text{Fe} = 352,03$ .

Das Eisenchlorür war zwar nicht so hygroskopisch, jedoch sehr schwierig ganz oxydfrei zu erhalten.

3,677 g Eisenchlorür forderten 6,238 g Silber, d. i.  $\text{Fe} = 352,09$ .

Erst nachdem dasselbe Präparat während längerer Zeit in einem Chlorwasserstoffstrome, mit Wasserstoff vermischt, erhitzt war, wurde es ganz farblos und ergab alsdann auch eine Verkleinerung des Werthes für Fe:

5,924 g Eisenchlorür forderten 6,675 g Silber, d. i.  $\text{Fe} = 349,95$ .

Nehmen wir aus den Versuchen mit Eisenoxyd  $\text{Fe} = \text{ca. } 350$  an, so ergiebt es, mit  $\text{H} = 1$ ,  $\text{Fe} = \text{ca. } 56$ .

### Mn. Mangan.

Es herrschte ursprünglich hinsichtlich der Zusammensetzung der Manganoxyde eine ziemlich grosse Verwirrung; dies rührte namentlich davon her, dass man die verschiedenen Oxyde mit einander verwechselte, wie es indess auch schwierig war, dieselben rein, das eine frei vom

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3] XXX, 192.



anderen, darzustellen. Durch Versuche von John und Berzelius<sup>1)</sup> wurden die Sauerstoffmengen der Oxydationsstufen des Mangans als in einem gegenseitigen Verhältnisse wie 1:2:4:6:8 stehend gefunden. Die niedrigste Stufe dieser Reihe erwies sich indess als nicht bestehend, so dass das Verhältniss 1:2:3:4 wurde, oder nach Berzelius:

100 Thle. Mangan : 14,0533 Thln. Sauerstoff.

100   "       "       : 28,1070       "       "

100   "       "       : 42,16       "       "

100   "       "       : 56,213       "       "

Von diesen Oxyden war das niedrigste von John durch Zersetzung des Wassers mit metallischem Mangan dargestellt, und es wird angegeben, dass es sich nicht mit Säuren verbindet, ohne einen höheren Oxydationsgrad erreicht zu haben, und deshalb als ein Suboxyd zu betrachten sei; dies schien indess auch nur eine Mischung des Oxyduls und unveränderten Metalles zu sein, und die drei restirenden Oxyde, das Oxydul, das Oxyd und Hyperoxyd erhielten alsdann die Formeln  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  und  $MnO_2$ .

Berzelius<sup>2)</sup> ermittelte alsdann im Jahre 1810 aus einem Oxydationsversuche metallischen Mangans mit Salpetersäure und Glühen des Nitrates in einem Kolben, das Atomgewicht des Mn, wobei 0,5075 g Metall 0,7225 g schwarzes Oxyd ergab und mit der Formel  $Mn_2O_3$   $Mn = 355,79$  giebt.

Später gab Arfvedson<sup>3)</sup> an, dass das aus dem Nitrate dargestellte schwarze Oxyd der Formel  $Mn_2O_3$  unter stärkerem Glühen Sauerstoff abgiebt und zu einem braunen Oxyde umgebildet wird, welches mit dem Verbrennungsproducte des Oxyduls an der Luft  $Mn_3O_4$  identisch ist.

Es lag also die Möglichkeit vor, dass Berzelius bei Anwendung einer etwas zu hohen Temperatur etwas von diesem Oxydoxydul mit dem Oxyde gemengt, erhalten hätte.

Arfvedson bestimmte aus dem Grunde Mn durch Analyse der Oxydulsalze.

Beim Glühen des Carbonats in einem Chlorwasserstoffstrome bildete er Chlorid, welches jedoch nicht ganz oxydfrei wurde. 1,52 g liess bei Lösung in Wasser 0,012 g Manganoxyd zurück. Durch Fällung einer Lösung der übrigen 1,508 g mit Silberlösung, erhielt er 3,408 g Chlorsilber. Hieraus berechnet er  $Mn = 351,56$ , während wir, mit  $Ag = 674,62$  und  $Cl = 221,61$ ,  $Mn = 349,92$  erhalten.

Im Jahre 1812 hatte John Davy<sup>4)</sup> eine hiervon ziemlich abweichende Analyse des Chlorids ausgeführt. Durch wiederholtes Eindampfen, Glühen, Lösen, Filtriren und Wiedereindampfen einer Lösung

<sup>1)</sup> Schweigger's Journ. VII, 76. — <sup>2)</sup> Berzelius, Afhdl. i Fys. etc. III, 148. — <sup>3)</sup> Ebend. VI, 222. — <sup>4)</sup> Phil. Trans. 1812.



des Chlorids erhielt er es so rein, dass es mit Eisenkaliumcyanid einen reinen weissen Niederschlag gab. 50 grains des trockenen Chlorids, welche beim Lösen in Wasser 1 grain unaufgelöst zurückliessen, gaben mit Silbersalz 108 grains Chlorsilber, d. i.  $\text{Mn} = 370$ .

Turner<sup>1)</sup> benutzte ebenfalls die Analyse der Manganoxydulsalze. Durch Fällung reinen Manganchlorürs mit Kaliumbicarbonat, Auswaschung des Niederschlages, und Entfernung der obersten braunen Schicht, erhielt er Mangancarbonat, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum analysirt wurde. Die Wassermenge wurde durch Glühen und Absorption des entwickelten Wassers in Chlorcalcium bestimmt. In einer anderen Portion wurde die Kohlensäure als Gewichtsverlust durch Behandlung mit Schwefelsäure, und schliesslich die Manganoxydulmenge durch Differenz bestimmt. In der Weise wurden 56,85 Proc. Manganoxydul, 34,72 Proc. Kohlensäure und 8,427 Proc. Wasser erhalten; mit  $\text{C} = 75,02$  erhält man  $\text{Mn} = 350,35$ .

Durch Reduction des Manganoxyduloxyds im Wasserstoffstrome wurde Manganoxydul erhalten, wovon 9 grains durch Lösung in Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen in einem Platintiegel 19,01 grains Sulfat gaben, folglich, mit  $\text{S} = 200,38$ ,  $\text{Mn} = 349,89$ . In einem anderen Versuche gaben 4,855 grains Oxyd in ähnlicher Weise 10,26 grains Sulfat, d. i.  $\text{Mn} = 349,46$ .

Endlich gaben 12,47 grains Chlorid, durch Eindampfung einer chlorwasserstoffsäuren Lösung und Glühen in Chlorwasserstoffgas dargestellt, bei Fällung mit Silbersalz 28,42 grains Chlorsilber, d. i.  $\text{Mn} = 343,25$ .

Berzelius<sup>2)</sup> wiederholte die Analysen des Sulfats und Chlorids in ähnlicher Weise wie Turner, verwendete aber, um den allzu grossen Einfluss der Beobachtungs- und Versuchsfehler zu entgehen, eine etwas grössere Menge zur Analyse. Er erhielt sodann:

- |    |                         |                            |                      |
|----|-------------------------|----------------------------|----------------------|
| 1. | 4,20775 g Chlorid gaben | 9,575 g Chlorsilber, d. i. | $\text{Mn} = 344,63$ |
| 2. | 3,063 „ „ „             | 6,96912 „ „ „              | $\text{Mn} = 344,74$ |

---

7,27075 g Chlorid gaben 16,54412 g Chlorsilber, d. i.  $\text{Mn} = 344,42$   
(Nach Berzelius' Berechnung.)

Ausserdem ergaben zwei Versuche, deren Einzelheiten nicht angegeben sind: 1.  $\text{Mn} = 345,84$ ; 2.  $\text{Mn} = 345,96$ .

Zwei andere Versuche mit dem Sulfat, aber ebenfalls ohne Angabe von Details ergaben: 1.  $\text{Mn} = 346,03$ ; 2.  $\text{Mn} = 346,29$ .

Da indess Berzelius damals  $\text{S} = 201,165$  annahm und folglich damit diese Werthe berechnet hat, finden wir sie etwas zu hoch, weshalb wir diese nach den Verhältnissen:

$$\frac{\text{Mn O}}{\text{S O}_3} = \frac{446,03}{501,165} = \frac{x}{500,38} \quad \text{und} \quad \frac{446,29}{501,165} = \frac{x}{500,38}$$

---

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. XIV, 211. — <sup>2)</sup> Berzelius' Jahresber. IX, 135, und Lehrb. 5. Aufl. III, 1224.



umrechnen, und alsdann beziehungsweise  $Mn = 345,30$ , und  $Mn = 345,60$  erhalten.

v. Hauer<sup>1)</sup> suchte im Jahre 1857 das Mn nach einer von den vorhergehenden gänzlich verschiedenen Methode zu berechnen, indem er nämlich reines wasserfreies Mangansulfat, das durch Prüfung mit Rhodankalium sich vollständig eisenfrei erwies, unter starker Rothgluthhitze in einem Schwefelwasserstoffstrome zu Sulfid reducirte, welches in der Weise durch Differenzrechnung direct als Function des O erhalten wurde (vergl. die Bestimmung des KCl, AgJ u. s. w.).

|    |                       |                                |                          |   |
|----|-----------------------|--------------------------------|--------------------------|---|
| 1. | 4,0626 g Sulfat gaben | 2,3425 g Sulfid, enthielt also | 42,3398 Proc. Sauerstoff | . |
| 2. | 4,9367 " " "          | 2,8442 " " "                   | 42,3866 " "              |   |
| 3. | 5,2372 " " "          | 3,0192 " " "                   | 42,3508 " "              |   |
| 4. | 7,0047 " " "          | 4,0347 " " "                   | 42,4001 " "              |   |
| 5. | 4,9157 " " "          | 2,8297 " " "                   | 42,4354 " "              |   |
| 6. | 4,8546 " " "          | 2,7955 " " "                   | 42,4154 " "              |   |
| 7. | 4,9978 " " "          | 2,8799 " " "                   | 42,3766 " "              |   |
| 8. | 4,6737 " " "          | 2,6934 " " "                   | 42,3771 " "              |   |
| 9. | 4,7240 " " "          | 2,7197 " " "                   | 42,4280 " "              |   |

45,4070 g Sulfat gaben 26,1588 g Sulfid, d. i.  $MnS = 543,60$  oder indem  $S = 200,38$  gesetzt wird  $Mn = 343,22$ .

Leider scheint die Methode hier nicht von gleicher Genauigkeit zu sein, wie bei der analogen Bestimmung des Cd, da der Unterschied der Maximum- und Minimumwerthe des Mn, aus den einzelnen Versuchen (nämlich die Versuche 3. und 5.) berechnet, circa 2 beträgt, und die einzelnen Wahrnehmungen liegen ungefähr gleichmässig zwischen den äussersten Grenzen zerstreut. Vielleicht lässt sich der Fehler darin suchen, dass das Oxysulfid, welches sich als ein Zwischenproduct des Sulfates und Sulfides bildet, nach Schneider sehr hartnäckig eine Spur von Sauerstoff zurückhält. Auch wird das Sulfid selbst eine starke Neigung haben, sich bei der hohen Temperatur, wenn der Schwefelwasserstoffstrom nicht absolut sauerstofffrei ist, wieder zu oxydiren.

Rawack<sup>2)</sup> unternahm deshalb im Jahre 1859 nach der Aufforderung Schneider's, eine Atomgewichtsbestimmung des Mn durch Reduction sorgfältig dargestellten Manganoxyduloxys im Wasserstoffstrome, und Wägung des gebildeten Wassers, nachdem dies durch Chlorcalcium absorbirt war. In sechs Versuchen wurde erhalten:

|    |                          |                       |             |
|----|--------------------------|-----------------------|-------------|
| 1. | 4,149 g Manganoxyd gaben | 0,330 g Wasser, d. i. | 7,954 Proc. |
| 2. | 4,649 " " "              | 0,370 " " "           | 7,959 "     |
| 3. | 6,8865 " " "             | 0,5485 " " "          | 7,965 "     |
| 4. | 7,356 " " "              | 0,5855 " " "          | 7,959 "     |
| 5. | 8,9445 " " "             | 0,7135 " " "          | 7,977 "     |
| 6. | 11,584 " " "             | 0,9225 " " "          | 7,964 "     |

43,5690 g Manganoxyd gaben 3,4700 g Wasser.

<sup>1)</sup> Wiener Sitzungsber. XXV, 124. — <sup>2)</sup> Pogg. Ann. CVII, 605.



Aus dem Verhältnisse  $\frac{\text{Mn}_3\text{O}_4}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{43,569}{3,47}$  erhält man alsdann, mit  $\text{H}_2\text{O} = 112,53$ ,  $\text{Mn} = 337,66$ .

v. H a u e r suchte sein Resultat durch Umbildung reinen Mangan-oxyduls zu Manganoxyduloxyd beim Glühen in einem Platintiegel, unter Zutritt der Luft, zu controliren:

|                        |                              |                      |
|------------------------|------------------------------|----------------------|
| 4,3808 g Oxydul gaben  | 4,710 g Oxyduloxyd, folglich | $\text{Mn} = 343,57$ |
| 8,3800 „ „ „           | 9,009 „ „ „                  | $\text{Mn} = 344,08$ |
| <hr/>                  |                              |                      |
| 12,7608 g Oxydul gaben | 13,719 g Oxyduloxyd, d. i.   | $\text{Mn} = 343,92$ |

Sowohl wegen der verhältnissmässig geringen Wägungsdifferenz, die hier in Betracht kommt, wie auch der Schwierigkeit wegen, die sich in neuerer Zeit hinsichtlich des Glühens des Manganoxyduloxys zu constantem Gewichte erwiesen, sind diese letzten Versuche, sowie auch die von R a w a c k als weniger genau zu betrachten.

Indessen hatte auch D u m a s <sup>1)</sup> zum selben Zwecke Versuche gemacht. Indem seine älteren Versuche, hinsichtlich der Reduction des durch Zersetzung des Nitrates gebildeten Superoxydes (bioxyde de manganèse) in einem Wasserstoffstrome, ihm ein offenbar zu niedriges Resultat (d. i.  $\text{Mn} = \text{circa } 325$ ) ergeben hatten, entschloss er sich, das Chlorid in gewöhnlicher Weise durch Zersetzung mit Silber zu analysiren. Er fand alsdann:

|       |                                |                                              |
|-------|--------------------------------|----------------------------------------------|
| 1.    | 3,3672 g Chlorür verbrauchten  | 5,774 g Silber                               |
| 2.    | 3,0872 „ „ „                   | 5,293 „ „                                    |
| 3.    | 2,9671 „ „ „                   | 5,0875 „ „                                   |
| 4.    | 1,1244 „ „ „                   | 1,928 „ „                                    |
| 5.    | 1,3134 „ „ „                   | 2,251 „ „                                    |
| <hr/> |                                |                                              |
|       | 11,8593 g Chlorür verbrauchten | 20,3335 g Silber, d. i. $\text{Mn} = 343,71$ |

Durch diese Versuche, die so genau mit denen von v. H a u e r und Berzelius übereinstimmen, veranlasst, nahm S c h n e i d e r <sup>2)</sup> selbst die Frage auf. Er stellte Manganoxalat durch Digeriren des gefällten reinen Mangancarbonats mit reiner Oxalsäure dar, und trocknete den vollständig ausgewaschenen Niederschlag ohne Wärmeanwendung über Schwefelsäure. Durch Verbrennung des so getrockneten Salzes mit Kupferoxyd in einem Luftstrome, bestimmte er durch eine gewöhnliche Elementaranalyse die Wassermenge und die Kohlenstoffmenge des Salzes. Die Differenz der berechneten Menge des wasserfreien Salzes und der gebildeten Kohlensäure ergab die Manganmenge des Salzes. Weil das Salz nicht vollständig trocken war, lässt sich das Atomgewicht nicht direct aus der angewendeten Substanz berechnen. Zum Versuche 1.

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3] LV, 150. — <sup>2)</sup> Pogg. Ann. CVII.



und 4. wurden zwei Proben von einer Darstellung, zum Versuche 2. und 3. dahingegen Proben, die besonders dargestellt waren, benutzt.

|    | Oxalat  | Wasser | Kohlensäure | Mn =   |
|----|---------|--------|-------------|--------|
| 1. | 1,5075  | 0,306  | 0,7445      | 337,61 |
| 2. | 2,253   | 0,4555 | 1,1135      | 337,89 |
| 3. | 3,1935  | 0,652  | 1,5745      | 337,79 |
| 4. | 5,073   | 1,028  | 2,507       | 337,41 |
|    | 12,0270 | 2,4415 | 5,9395      |        |

Aus der Summe aller vier Versuche berechnen wir in der genannten Weise  $\text{Mn} : 2 \text{CO}_2 = 3,6460 : 5,9395$ , d. i.  $\text{Mn} = 337,67$ .

Wir haben auf diese Weise zwei grosse Versuchsreihen, wovon die eine ziemlich übereinstimmende Werthe des Mn, zwischen 343 und 345 belegen, geben, die andere dahingegen giebt nur  $\text{Mn} = \text{circa } 337$  bis 338. Die Grenzen der letzten Reihe von Werthen sind zwar weit enger als die der ersten, aber weit mehr allseitige Versuche sprechen dafür, dass  $\text{Mn} > 340$ . Betrachten wir deshalb bezüglich der einzelnen Versuchsreihen die zunächst denkbaren Fehlerquellen, so sind solche bei den Versuchen behufs Bestimmung des

1.  $\text{MnO} : \text{MnSO}_4$  { a. Gehalt an höheren Oxyden im benutzten Oxydul,  
b. Verlust von Schwefelsäure beim Glühen des Sulfates,
2.  $\text{MnCl}_2 : 2 \text{AgCl}$  oder  $\text{MnCl}_2 : \text{Ag}_2$  { c. Gehalt an Oxydul im benutzten Chlorür,
3.  $\text{MnSO}_4 : \text{MnS}$  { d. Gehalt an Oxysulfid im gebildeten Sulfid,  
e. Gehalt an Sulfat im gebildeten Sulfid,
4.  $3 \text{MnO} : \text{Mn}_3\text{O}_4$  { f. Gehalt an höheren Oxyden im benutzten Oxydul,  
g. unvollständige Umbildung zu Oxyduloxyd,

und alle diese Fehlerquellen, e. ausgenommen, bewirken eine zu hohe Bestimmung des Mn.

Hinsichtlich der anderen Gruppe von Versuchen haben wir bei der Bestimmung von:

$\text{Mn}_3\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$  möglichen Gehalt an Oxydul im benutzten Oxyduloxyd, wodurch Mn zu hoch bestimmt werden würde; ist aber Oxyd oder Superoxyd im Oxyduloxyd enthalten, wird die Bestimmung des Mn zu niedrig ausfallen.

$\text{MnO} : \text{C}_2\text{O}_3$  möglichen Ueberschuss an Oxalsäure im Salze, wodurch Mn durch diese Bestimmung zu niedrig werden würde.

Es würde uns wohl ziemlich schwer fallen, zwischen diesen zwei Gruppen von Resultaten zu wählen, falls nicht in der letzten Zeit neue, sehr genaue Versuche, die Frage vollständig beantworteten.



Dewar und Scott<sup>1)</sup> suchten anfangs ihre Bestimmungen mittelst Analyse des Chlorürs oder Bromürs zu erzielen, konnten aber kein Präparat darstellen, welches nicht blass rosa gefärbt war, worin sie nach Forchhammer einen Beweis für gegenwärtiges Manganoxydsalz sahen.

Dagegen fanden sie in dem Silberpermanganat ein Salz, welches sich vorzüglich für eine Atomgewichtsbestimmung eignet, indem es vollständig wasserfrei und leicht rein darzustellen ist. Silbernitrat wurde in heisser Lösung mit seiner äquivalenten Menge Kaliumpermanganat gefällt und der Niederschlag nach sorgfältigem Waschen einmal umkrystallisirt. Da möglicherweise eine Spur von Silbernitrat hierdurch mit niedergerissen werden konnte, wurde in den Versuchen 6. und 7. eine etwas abgeänderte Darstellungsweise benutzt. Es wurde hier nämlich Silbersulfat mittelst Baryumpermanganat zersetzt, welches letztere wiederum aus dem vorher beschriebenen Silberpermanganat mittelst Baryumchlorid erhalten wird.

Die genannten Forscher suchten nun den Gewichtsverlust des Salzes, welchen dieses durch Glühen, erst in atmosphärischer Luft, danach im Wasserstoffstrome, erlitt, zu ermitteln. Die auf diese Weise gewonnenen Resultate entsprachen aber nicht den Forderungen an gegenseitige Uebereinstimmung der Versuche, welches sie den möglichen Unreinigkeiten des Wasserstoffes zuschrieben. Sie schlugen deshalb einen anderen Weg ein, und nahmen die Reduction auf nassem Wege vor. Das Salz wurde in schwacher Salpetersäure gelöst, und mittelst schwefliger Säure (Versuch 1. und 4.), Natriumformiat (Versuch 5. und 6.) oder Kaliumnitrat (Versuch 2., 3., 7. und 10.), reducirt. Das Silber wurde nun bestimmt durch Fällung mit einer ungenügenden Menge Bromkaliums, und der Ueberschuss an Silber mittelst einer Lösung, die 1,19 mg Bromkalium per Gramm Lösung enthielt, vollständig titrirt. Um jedem Fehler beim Messen der Flüssigkeiten zu entgehen, wurden diese Lösungen gewogen. Wir führen hier nur die für Luftleere berechneten Gewichtsmengen an:

|        | Silber-<br>permanganat | Bromkalium | Mn     |
|--------|------------------------|------------|--------|
| 1.     | 6,5289                 | 3,42385    | 344,80 |
| 2.     | 7,5378                 | 3,9553     | 343,95 |
| 3.     | 6,1008                 | 3,20166    | 343,76 |
| [4.]   | 5,74647                | 3,00677    | 347,99 |
| 5.     | 6,16593                | 3,23602    | 343,70 |
| 6.     | 5,11329                | 2,6828     | 344,03 |
| 7.     | 5,07438                | 2,66204    | 344,29 |
| 8.     | 13,4484                | 7,05602    | 344,10 |
| 9.     | 12,5799                | 6,60065    | 344,04 |
| 10.    | 12,27025               | 6,43808    | 344,05 |
| Summa: | 74,81965               | 39,25642   |        |

<sup>1)</sup> Chem. News 2. March. 1883.



Bei Anwendung von schwefliger Säure zur Reduction fand sich fast immer ein kleiner unlöslicher Rest. Dewar und Scott vermuthen, dass er aus Mangansulfid bestand, vielleicht kann er auch etwas Silbersulfid enthalten, wodurch der abnorm hohe Werth von Mn im Versuche 4. erklärlich wird. Dieser Versuch ist natürlich bei der Berechnung des Mittelwerthes ausser Betracht zu lassen. Die Summe der übrigen neun Versuche giebt  $Mn = 344,08$ .

Dies Resultat ist durch die letzten Untersuchungen von Marignac<sup>1)</sup> glänzend bestätigt worden. Marignac glaubte in dem Umstande, dass mehrere Chemiker eine bei verschiedenen Darstellungen verschiedene Färbung der Manganoxydulsalze beobachtet haben wollen, einen Grund zu finden, dass vielleicht bei diesem Metall eine fractionirte Fällung Producte mit von einander abweichenden Aequivalentgewichten ergeben könnten.

Er löste vollständig rein dargestelltes Mangansuperoxyd unter Zusatz von Oxalsäure in Salpetersäure, und versetzte diese Lösung mit Oxalsäure, wodurch eine erste Fällung von oxalsaurem Manganoxydul erhalten wurde. Die Flüssigkeit wurde eingedampft, um die entstandene freie Salpetersäure zu vertreiben, mit Wasser verdünnt und wieder mit Oxalsäure gefällt. Auf diese Weise erhielt Marignac im Ganzen sieben Fractionen, von welchen No. I., III., V. und VII. zur Bestimmung des Werthes von Mn angewandt wurden.

Die Oxalate wurden durch Erhitzen in Oxyduloxyd übergeführt, und diese durch Glühen in Wasserstoff weiter zu Oxydul reducirt, wobei ein ähnliches Verfahren angewandt wurde, wie unter „Bi“, bei der ebenfalls von Marignac ausgeführten Reduction von Wismuthoxyd zu Wismuth, beschrieben ist.

Nach dem Wägen wurde das so erhaltene Oxydul unmittelbar in die bereits mit Schwefelsäure versehene Platinschale geschüttet, und nun das Reductionsrohr zurückgewogen.

Um die während des Wägens und Ausgiessens gebildete kleine Menge von Oxyd wieder zu reduciren, wurde so viel Oxalsäurelösung zugesetzt, dass der bräunliche Ton, der sich anfangs zeigte, eben wieder verschwunden war. Die Eindampfung und das Vertreiben aller freien Schwefelsäure gelang ohne Schwierigkeiten.

Rechnet man das durch die directe Wägung gefundene Oxydul als angewandte Substanz, so muss das Resultat ein etwas zu hohes werden, da dem Oxydul stets eine Spur Oxyd beigemengt war. Marignac brachte daher für die Menge des vorhandenen Oxyds eine Correction an, die sich aus der zur Reduction verbrauchten Oxalsäurelösung ergab. Hierdurch wird man aber einen Fehler nach der anderen Seite hin machen, da ja auch noch während des Ausgiessens und AuflöSENS

---

<sup>1)</sup> Fresenius' Zeitschr. 1884, XXIII, 123.



von dem pulverigen Manganoxydul Sauerstoff angezogen wird. Die auf diese Weise erhaltene höhere und niedere Grenze liegen aber in allen Fällen so nahe bei einander, dass man sehr gut das Mittel von beiden nehmen kann.

Von den Versuchsergebnissen führen wir an, wie viel Sulfat sowohl mit als ohne die besprochene Correction, aus 100 Thln. Oxydul erhalten wurde. Die angewandten Mengen des Oxyduls schwankten zwischen 2,5 und 2,9 g. Ob eine Correction für die verdrängte Luft vorgenommen ist, geht aus der uns zugänglichen Quelle nicht hervor.

|      | Sulfat aus 100 Thln.<br>Oxydul |           | Atomgewicht Mn |           |
|------|--------------------------------|-----------|----------------|-----------|
|      | direct                         | corrigirt | direct         | corrigirt |
| I.   | 212,52                         | 212,62    | 344,70         | 344,31    |
| III. | 212,61                         | 212,82    | 344,35         | 343,52    |
| V.   | 212,55                         | 212,74    | 344,59         | 343,84    |
| VII. | 212,59                         | 212,75    | 344,43         | 343,80    |

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen, dass  $343,87 < \text{Mn} < 344,52$  oder im Durchschnitt  $\text{Mn} = 344,20$ . Dem letzten Werthe entspricht, mit  $H = 1$ ,  $\text{Mn} = 54,99$ . Das Mangan steht also nicht im Streite mit der Regel Prout's, indem  $55 \times 6,265 = 344,575$ ; selbst wenn  $H = 6,25$  angenommen wird, ist die Abweichung nur unbedeutend, indem  $55 \times 6,25 = 343,75$ . Indessen ist nicht zu übersehen, dass dieser letzte Werth eben an der untersten Grenze sämtlicher neueren Versuchsergebnisse liegt.

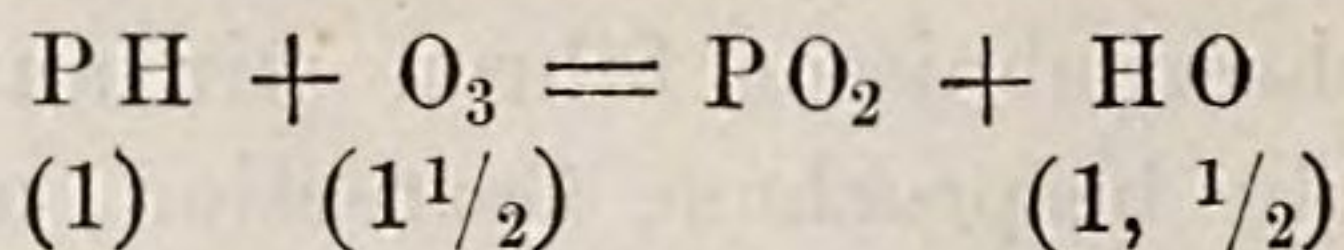
## P. Phosphor.

Sowohl Lavoisier als Dalton<sup>1)</sup> hatten durch directe Verbrennung des Phosphors zu Phosphorsäure gefunden, dass diese 60 Proc. Sauerstoff und 40 Proc. Phosphor enthielt, dagegen lagen hinsichtlich der phosphorigen Säure keine Versuche vor. Da die Zusammensetzung der phosphorsauren Salze nur noch unvollständig bekannt war, so suchte Dalton in der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs ein Hilfsmittel zur Bestimmung des Atomgewichtes des Phosphors, indem er in Betreff der Phosphorsäure zwischen den Formeln  $\text{PO}_2$  und  $\text{PO}_3$  schwankte. Weil er annahm, dass der Phosphorwasserstoff, dem er seiner Regel 1. nach (S. 6) die Formel  $\text{PH}$  beilegte, sein eigenes

<sup>1)</sup> Dalton, New system 1810, p. 409.



Volumen Wasserstoff enthielt, und behufs vollständiger Verbrennung zu Phosphorsäure und Wasser  $1\frac{1}{2}$  mal sein Volumen von Sauerstoff forderte, schliesst er hieraus, dass die Phosphorsäure die Constitution  $\text{P O}_2$  besitzen muss, indem er die Reaction



annimmt, und die in Parenthese stehenden Zahlen das Volumen der Luftarten angeben. Er findet indess selbst<sup>1)</sup>, dass der zu diesem Versuche verwendete Phosphorwasserstoff mit  $\frac{1}{3}$  Vol. Wasserstoff verunreinigt war, und dass reiner Phosphorwasserstoff behufs vollständiger Verbrennung 2 Vol. Sauerstoff fordern würde. Hieraus musste folglich die Formel  $\text{P O}_3$  für die Phosphorsäure analog der  $\text{S O}_3$  folgen, vorausgesetzt, dass die Formel  $\text{P H}$  beibehalten wird.

Davy<sup>2)</sup> hatte durch directe Synthese des Phosphorchlorids bestimmt, dass dies 100 Thle. Phosphor und 666,7 Thle. Chlor enthielt, während er bei Bestimmung der Chlormenge im Chlorür, durch Fällung mit Silbersalz und unter Benutzung der Analyse des Chlorsilbers von Berzelius, nur halb so viel Chlor als im Chlorid fand. Da diese Chlorverbindungen durch Zersetzung mit Wasser beziehungsweise Phosphorsäure und phosphorige Säure ergaben, musste folglich auch jene auf ähnliche Menge Phosphor die doppelte Menge Sauerstoff wie diese enthalten, woraus wie bei Dalton die Formeln  $\text{P O}_2$  und  $\text{P O}$  resultirten.

Bei Verbrennung des Phosphors in Sauerstoff fand er, dass er 152 Proc. Sauerstoff aufnahm, während aus der Analyse des Chlorürs folgte, dass die phosphorige Säure ca. 76 Thle. Sauerstoff pro 100 Thle Phosphor enthielt.

Es gelang Berzelius nicht, durch directe Versuche die Zusammensetzung der Phosphoroxyde zu ermitteln, und er ging deshalb zur Analyse der Salze über. Es ergab sich alsdann<sup>3)</sup>, dass die Sauerstoffmenge in der Phosphorsäure und phosphorigen Säure sich verhielt wie 5 : 3, die Formel dieser Säuren deshalb beziehungsweise  $\text{P O}_5$  und  $\text{P O}_3$  wird, oder mit den halbirtten Atomgewichten, wie wir sie jetzt betrachten,  $\text{P}_2 \text{O}_5$  und  $\text{P}_2 \text{O}_3$ .

Früher hatte er gefunden<sup>4)</sup>, dass 5 g reines Blei, in Salpetersäure gelöst, bis zur Entfernung der Säure eingedampft, wiederum in Wasser gelöst und mit Ammoniumphosphat gefällt, nach Auswaschung und Glühen des Niederschlages 6,8 g Bleiphosphat ergaben; zu der Zeit benutzte er, wie Davy, die Formel  $\text{P O}_2$  und setzte deshalb  $\text{P} = 167,5$ ; mit Benutzung der Formel  $\text{P}_2 \text{O}_5$  würde dies  $\text{P} = 209,40$  ergeben.

---

<sup>1)</sup> l. c. III, 171. — <sup>2)</sup> Schweigger's Journ. VII, 494. — <sup>3)</sup> Afhdl. i Fys. etc. V, 401. — <sup>4)</sup> Gilbert's Ann. N. F. VIII, 201.



Indessen nahm er bald neue Versuche vor<sup>1)</sup>, die in der Reduction der Metallsalze durch bekannte Phosphormengen bestanden. Eine in einer Glasröhre abgewogene Menge Phosphor wurde hieraus in eine kochende Lösung vollständig neutralen Goldchlorids oder Silbersulfats ausgeschmolzen. Das ausgeschiedene Metall wurde alsdann gewaschen, getrocknet und gewogen.

- |    |         |          |         |         |          |       |            |
|----|---------|----------|---------|---------|----------|-------|------------|
| 1. | 0,829 g | Phosphor | fällten | 8,714 g | Gold,    | d. i. | P = 194,84 |
| 2. | 0,754   | „        | „       | 7,93    | „        | „     | P = 194,76 |
| 3. | 0,8115  | „        | „       | 13,98   | „ Silber | „     | P = 195,80 |

Diese Werthe sind hinsichtlich des  $\text{Au} = 1229$ ,  $\text{Ag} = 674,62$  berechnet.

Pelouze<sup>2)</sup> bestimmte im Jahre 1845 das Atomgewicht des P aus der Analyse des Phosphorchlorürs. Der Stoff war dargestellt, indem trockenes Chlor über Phosphor geleitet wurde, so lange bis alles aufgelöst war. Das Product wurde alsdann mehrere Tage mit fein vertheiltem Phosphor hingestellt und nach Schütteln mit Zinnamalgam rectificirt. Hierbei hat sich wohl etwas Oxychlorür gebildet, wie es die Analyse auch zu ergeben scheint, indem er durchschnittlich fand, dass

100 Thle. Silber 42,74 Thle. Phosphorchlorür fordern, welches mit  $\text{Ag} = 674,11$  und  $\text{Cl} = 221,61$ ,  $\text{P} = 200,13$  ergibt.

Schrötter<sup>3)</sup> hatte im Jahre 1851 der Wiener Akademie genaue Versuche über die Synthese des Phosphoranhydrids vorgelegt, die ein Atomgewicht des Phosphors ergaben, dass von dem von Berzelius gefundenen nur wenig abwich. Amorpher Phosphor, welcher in einer indifferenten Luftart bei einer Temperatur von  $180^{\circ}$  getrocknet worden war, wurde in einer Kugelhöhre in einem trockenen und langsamen Sauerstoffstrome zu Phosphorsäure verbrannt. Nach vollständiger Oxydation wurde der Sauerstoff durch atmosphärische Luft vertrieben und die Verbrennungsröhre luftdicht verschlossen und gewogen. Um das Fortreißen von Phosphorsäure durch den Luftstrom zu verhindern, war im einen Ende der Verbrennungsröhre Baumwolle angebracht, und die hygroskopische Feuchtigkeit derselben wurde beim Zuwachse durch eine an demselben Ende angebrachte Chlorcalciumröhre in Betracht gezogen. Die vier ersten Versuche wurden mit amorphem Phosphor, welcher mit Schwefelkohlenstoff gereinigt war, vorgenommen; der zu den übrigen Versuchen benutzte Phosphor war direct aus dem Darstellungsapparate entnommen.

<sup>1)</sup> Afhdl. i Fys. etc. V, 426. — <sup>2)</sup> Compt. rend. XX, 1053. — <sup>3)</sup> Ann. chim. et phys. [3] XXXVIII.



|     |                         |                         |               |
|-----|-------------------------|-------------------------|---------------|
| 1.  | 1,0969 g Phosphor gaben | 2,5109 g Pentoxyd, d.i. | 2,28909 Proc. |
| 2.  | 1,3414 „ „ „            | 3,0689 „ „ „            | 2,28783 „     |
| 3.  | 1,0464 „ „ „            | 2,3994 „ „ „            | 2,29300 „     |
| 4.  | 1,3045 „ „ „            | 2,9851 „ „ „            | 2,28831 „     |
| 5.  | 1,2703 „ „ „            | 2,9095 „ „ „            | 2,29040 „     |
| 6.  | 1,0365 „ „ „            | 2,3713 „ „ „            | 2,28788 „     |
| 7.  | 1,5464 „ „ „            | 3,5412 „ „ „            | 2,28848 „     |
| 8.  | 1,3886 „ „ „            | 3,1779 „ „ „            | 2,28856 „     |
| 9.  | 1,3471 „ „ „            | 3,0843 „ „ „            | 2,28959 „     |
| 10. | 1,4526 „ „ „            | 3,3246 „ „ „            | 2,28872 „     |

Summa: 12,8307 g Phosphor gaben 29,3731 g Pentoxyd  
d. i. P = 193,91.

In den Figuren 9 und 10 findet man die Curve der Schrötter'schen Versuche; wir haben hiervon aber bereits im ersten Theile dieser Abhandlung (S. 63) gesprochen.

Es muss bemerkt werden, dass der Phosphor beim Verbrennen eine schwache Spur von braunen Flocken zurückliess, wodurch das gefundene Atomgewicht zu hoch werden würde. Ebenfalls wird eine unvollständige Absorption des von der Baumwolle freigemachten Wassers den Werth für P zu hoch machen, während derselbe zu niedrig werden würde, insofern der Sauerstoffstrom nicht vollständig getrocknet gewesen. Dies ist indess sehr unwahrscheinlich, da eine 7 m lange Trocknungssäule angewendet war, obgleich der absolute Beweis hinsichtlich vollständiger Trockne mangelte, da ein „tube témoin“ vor der Verbrennungsröhre nicht angebracht war. Endlich wäre es zweckmässiger gewesen, wenn die Versuche mit mehr variirenden Stoffmengen vorgenommen worden wären.

Kurz darauf hatte Jacquelin<sup>1)</sup> (ich habe nicht Gelegenheit gehabt, die Originalabhandlung durchzusehen) mit dem Phosphorchlorür einige Versuche angestellt. Diese haben indess keine weitere Bedeutung, der Schwierigkeit wegen, diesen Stoff rein zu erhalten; Schwierigkeiten, die er, wie aus den gegenseitigen Abweichungen der Jacquelin'schen Versuche hervorgeht, auch nicht im Stande gewesen ist, zu überwinden.

Durch Zersetzung des Chlorürs mit salpetersäurehaltigem Wasser, und Bestimmung der Chlormenge durch Titrirung mit Silber fand er, dass

|    |                               |                       |                      |
|----|-------------------------------|-----------------------|----------------------|
| 1. | 1,2130 g Chlorür verbrauchten | 3,1175 g Silber, d.i. | 257,01 Proc. (19,68) |
| 2. | 1,4090 „ „ „                  | 3,6150 „ „ „          | 256,56 „ (19,91)     |
| 3. | 0,5005 „ „ „                  | 1,1750 „ „ „          | 232,67 „ (31,64)     |
| 4. | 0,5743 „ „ „                  | 1,7750 „ „ „          | 309,07 „ (29,50)     |
| 5. | 0,5410 „ „ „                  | 1,2900 „ „ „          | 245,84 „ (29,50)     |
| 6. | 1,3400 „ „ „                  | 3,1925 „ „ „          | 238,25 „ (29,61)     |

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3] XXXVIII, 142.



Die in Parenthese stehenden Werthe sind von Schrötter hinsichtlich des  $\text{Ag} = 108,1$ ,  $\text{Cl} = 35,5$  berechnet; möglicherweise liegen bezüglich mehrerer der angeführten Zahlen grössere Druckfehler vor, welche die abnorme Differenz der Resultate hervorbringen. Wir wollen deshalb diese Versuche nicht näher untersuchen, und nur bemerken, dass Jacquelin selbst anführt, dass das in den Versuchen 1. und 2. benutzte Chlorür längere Zeit mit trockenem Phosphor in Berührung gewesen und darauf destillirt worden war, während das im Versuche 3. angewendete während längerer Zeit über Zinnamalgam gestanden hatte; er nimmt aus dem Grunde an, dass das erste Präparat zu viel, das letzte zu wenig Phosphor enthalten hat.

In einer anderen Versuchsreihe zersetzt er theils das Chlorür, theils das Chlorid mit Wasser, oxydirt im ersten Falle durch einen Chlorgasstrom zu Phosphorsäure, und nach Austreibung, sowohl des Chlorüberschusses als der gebildeten Chlorwasserstoffsäure, durch Erwärmung, setzt er eine abgewogene Menge Bleioxydhydrat hinzu. Aus dem Gewichte der hierdurch erhaltenen Mischung von Phosphat und Hydrat mit der benutzten Chlorürmenge verglichen, bestimmt er alsdann P. Die erhaltenen Werthe zeigen indess ebenso grosse gegenseitige Abweichungen wie oben. Wir wollen deshalb auf eine Discussion dieser Versuche auch nicht weiter eingehen.

Dumas<sup>1)</sup> konnte anfangs auch keine constante Werthe durch Titrirung des Phosphorchlorürs mit Silber erreichen, obgleich die Versuche doch weit besser als die Jacquelin's übereinstimmten. Sein ursprüngliches Präparat aus gewöhnlichem Phosphor und trockenem Chlor dargestellt, zeigte folgende Zusammensetzung:

1. 4,073 g Chlorür fordern 9,568 g Silber, d. i. 234,91 Proc.

Nachdem dies einer fractionirten Destillation unterworfen und das Destillat in vier Portionen für sich aufgesammelt worden war, wurde hieraus erhalten:

- |    |         |         |         |         |         |       |        |       |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|-------|--------|-------|
| 2. | 2,695 g | Chlorür | fordern | 6,344 g | Silber, | d. i. | 235,40 | Proc. |
| 3. | 3,415   | „       | „       | 8,032   | „       | „     | 235,20 | „     |
| 4. | 2,620   | „       | „       | 6,158   | „       | „     | 235,04 | „     |
| 5. | 3,507   | „       | „       | 8,213   | „       | „     | 234,19 | „     |

Eine Probe jedes dieser Destillate wurde vermischt, destillirt und ergab alsdann:

6. 3,732 g Chlorür fordern 8,784 g Silber, d. i. 235,35 Proc.

Alle diese Versuche ergeben ein etwas höheres Atomgewicht des P als von Schrötter gefunden worden war. Möglicherweise rührt dies daher, dass eine Spur von freiem Phosphor aufgelöst wird, obgleich

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [3] LV, 172.



Dumas versichert, dass dies nicht nachgewiesen werden konnte. Er war mehr geneigt, einen Gehalt an Oxychlorür anzunehmen, und stellte deshalb eine neue Portion dar, theils durch Hülfe rothen Phosphors und trockener Chlorluft, theils aus rothem Phosphor und trockenem Calomel. Nach fractionirter Destillation in einem Kohlensäurestrome wurde das Chlorür in kleinen dünnen Glaskugeln abgewogen, diese wurden in einer geschlossenen Flasche mit salpetersäurehaltigem Wasser zerschmettert, und nach Schütteln die Chlormenge wie gewöhnlich durch Titrirung bestimmt.

|     |         |                 |         |               |        |       |
|-----|---------|-----------------|---------|---------------|--------|-------|
| 7.  | 1,787 g | Chlorür fordern | 4,208 g | Silber, d. i. | 235,48 | Proc. |
| 8.  | 1,466 „ | „ „             | 3,454 „ | „ „           | 235,61 | „     |
| 9.  | 2,056 „ | „ „             | 4,844 „ | „ „           | 235,61 | „     |
| 10. | 2,925 „ | „ „             | 6,890 „ | „ „           | 235,52 | „     |
| 11. | 3,220 „ | „ „             | 7,582 „ | „ „           | 235,47 | „     |

Summa: 11,454 g Chlorür fordern 26,978 g Silber,

$P = 194,41$  entsprechend, welches wohl als eine so nahe Bestätigung der Versuche Schrötter's zu betrachten ist, als diese Methode überhaupt zu ermitteln vermag, namentlich wenn man in Betracht zieht, dass die geringste Spur von Oxychlorür, welche von einer Feuchtigkeitsspur im Kohlensäurestrome herrührt, ein zu hohes Atomgewicht geben würde.

Wir nehmen deshalb mit Schrötter  $P = 193,91$  an, oder, mit  $H = 1$ ,  $P = 30,95$ , indem wir zugleich die Grenzwerte nach Schrötter's Versuchen angeben, nämlich die höheren  $P = 194,12$  ( $30,98_{H=1}$ ), die niederen  $P = 193,74$  ( $30,92_{H=1}$ ). Es scheint also,  $H = 6,265$  vorausgesetzt, jedenfalls, dass  $P < 31 H$ , denn  $31 \times 6,265 = 194,215$ .

### Pt. Platin.

Berzelius<sup>1)</sup> war der erste, der genaue Analysen der Platinverbindungen vornahm. Durch Auflösung von Platinschwamm, aus Platinsalmiak reducirt, in Königswasser, Eindampfen zur Trockne, und Erhitzung während 12 Stunden auf dem Sandbade, bis saure Dämpfe nicht mehr entweichen, wurde Platinchlorür erhalten. 10 g hiervon, die vor der Wägung bis zum Schmelzpunkte des Zinns in einem gewogenen Platintiegel erhitzt worden waren, liessen nach dem Glühen 7,33 g metallisches Platin zurück.

Das Platinchlorid liess sich auf ähnliche Weise nicht analysiren. Er digerirte deshalb eine wässrige Lösung desselben mit 20 g reinem Quecksilber, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt war, und ver-

<sup>1)</sup> Kgl. Vetensk. Acad. Handl. 1813, p. 196.



tauschte die Flüssigkeit mit einer neuen Portion, so lange noch eine Abfärbung stattfand. Der hierdurch erhaltene metallische Rest wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, darauf bei einer Temperatur von wenig über  $100^{\circ}$  getrocknet und wog alsdann 10,885 g. In einer Glasretorte wurde darauf das noch beigemischte metallische Quecksilber abdestillirt, während sich keine Spur von Wasser bildete. Hierbei wurden 8,511 g Platin zurückgelassen, die ungelöste Quecksilbermenge betrug folglich 2,374 g, und 17,626 g Quecksilber hatten also 8,511 g Platin ausgefällt.

Hieraus berechnete Berzelius, dass sich im Platinoxydul 100 Thle. Platin und 8,287 Thle. Sauerstoff, im Oxyde dahingegen 100 Thle. Platin und 16,38 Thle. Sauerstoff, also ungefähr die doppelte Sauerstoffmenge, befanden. Da das Oxydul keinen besonderen Charakter des Suboxydes besitzt, veranlasste dies die Annahme der Formeln  $\text{PtO}$  und  $\text{PtO}_2$  hinsichtlich der Oxyde, und  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$  bezüglich der Chlorverbindungen. Wir berechnen aus denselben Versuchen mit  $\text{Cl} = 221,61$  und  $\text{Hg} = 1250,6$ , aus dem Chlorür  $\text{Pt} = 1216,77$ , aus dem Chloride  $\text{Pt} = 1278,58$ .

Dalton<sup>1)</sup> suchte den letzten der Berzelius'schen Versuche zu wiederholen, jedoch mit dem Unterschiede, dass er das gelöste Quecksilber direct durch Fällung mit Kalkwasser, und Wägung des Oxydes, bestimmen wollte. Hierbei fand er, dass das gebildete Quecksilberoxyd eine braune Farbe besass, und bedeutende Mengen von Platin enthielt, woraus er, doch unberechtigt, schliesst, dass die Reaction zwischen Quecksilber und Platinchlorid von einer complicirten Art ist, und sich nicht allein auf die Substitution des Platins durch Quecksilber beschränkt. Er zieht aus dem Grunde die Bestimmung des durch Behandlung des Metalls mit Königswasser entwickelten Stickoxyds jener vor; die beiden Bestimmungen aber, die er nach dieser Methode ausgeführt, weichen gegenseitig stark von einander ab, aus dem einen Versuche berechnet er das Verhältniss  $\text{Pt}:\text{O}_2 = 100:8,75$ , aus dem anderen  $100:9,6$ .

Thomson<sup>2)</sup> benutzte die Analyse des Chlorplatinkaliums zur Atomgewichtsbestimmung; er fand, dass 30,5 Thle. durch Glühen 9 Thle. an Gewicht verloren, durch Auslaugen des Restes mit Wasser wurden 9,5 Thle. Chlorkalium ausgezogen, und 12 Thle. Platin zurückgelassen. Hieraus berechnete er  $\text{Pt} = 1200$ .

Als Berzelius im Jahre 1828 die Bestimmung des Pt behufs Vergleiches mit Ir wieder aufnahm, benutzte er dieselbe Methode wie Thomson<sup>3)</sup>. 6,981 g Salz lassen beim Glühen in einem Wasserstoffstrome 4,957 g einer Mischung von Platin und Chlorkalium zurück,

---

<sup>1)</sup> New system III, 16. — <sup>2)</sup> First principles I, 450. — <sup>3)</sup> Pogg. Ann. XIII, 469.



welche er durch Ausziehung mittelst Wassers als 2,135 g Chlorkalium und 2,822 g Platin enthaltend, bestimmt. Das Verhältniss der beiden letzten Grössen ergibt augenscheinlich die sicherste Bestimmung, weil eine mögliche Feuchtigkeitsspur im angewendeten Salze hierauf ohne Einfluss ist. Wir erhalten alsdann hieraus mit  $KCl = 466,19$ ,  $Pt = 1232,4$ . Das Verhältniss des gefundenen Metalls, und des bei der Reduction durch den Gewichtsverlust gefundenen Chlors ergibt  $Pt = 1235,95$ , was anzudeuten scheint, dass das Salz in der That nicht ganz wasserfrei gewesen ist.

Andrews<sup>1)</sup> analysirte dasselbe Salz, indem er nach dem Trocknen im Vacuum bei einer Temperatur von  $105^{\circ}C$ . (weil es sich erwies, dass dasselbe bei  $100^{\circ}$  noch  $\frac{55}{10000}$  Wasser enthielt) dasselbe durch Digeriren mit Zink und wenigem Wasser, schliesslich unter Mitwirkung der Wärme reducirte. Nach vollständiger Reduction wurde der Ueberschuss an Zink zuerst mit Essigsäure, darauf mit Salpetersäure ausgewaschen, worauf das gesammelte und getrocknete Platin gewogen wurde, während die Chlormenge im Filtrate mit Silber nach Gay-Lussac's Methode, wie sie von Pelouze empfohlen, bestimmt wurde. In drei Versuchen fand er, mit  $O = 16$ ,  $Pt = 197,86$ ;  $197,68$ ;  $198,12$ , mit dem Mittelwerthe  $197,88$ ; mit  $O = 100$ , würde dies  $Pt = 1236,75$  entsprechen. Die Einzelheiten der Versuche sind jedoch nicht angegeben, so dass die Berechnung mit dem nun geltenden Werthe des Cl nicht ausgeführt werden konnte.

Auch Stas<sup>2)</sup> hatte die Absicht, das Atomgewicht des Pt zu bestimmen. Obgleich er sein sorgfältig dargestelltes Salz während längerer Zeit bei einer Temperatur von  $200^{\circ}$  in einem trockenen Luftstrome getrocknet, und auch jede Verdichtung der Feuchtigkeit unter der Abkühlung vermieden hatte, bemerkte er doch bei der Reduction in einem vollständig trockenen Wasserstoffstrome die Bildung einer tropfbaren Chlorwasserstoffsäure. Dies deutete darauf hin, dass das Salz nicht vollständig wasserfrei war, und er stellte deshalb den Versuch ein, trotz der ziemlich umfassenden Vorbereitungen, welche er vorgenommen hatte.

Seubert<sup>3)</sup> nahm alsdann vor Kurzem die Sache wieder auf, nachdem er vergebens die Benutzung des Chlorürs versucht hatte; er erreichte jedoch nicht, dasselbe frei von Oxychlorür zu erhalten, wodurch sowohl allzu hohe, als auch gegenseitig stark differirende Werthe des Atomgewichtes erzielt wurden. Seubert kam zur Vermuthung eines Fehlers in dem bisher angenommenen Werthe des Pt, da dies mit dem „periodischen Gesetze“ Mendelejeff und Lothar Meyer's, welches  $Ir < Pt < Au$  fordert, nicht übereinstimmte, und er selbst hatte

---

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. LXXXV, 255 nach Chem. Gaz. 1852. — <sup>2)</sup> Mém. de l'acad. Belg. 1865, p. 233. — <sup>3)</sup> Liebig's Ann. CCVII, 1.



1878<sup>1)</sup> das Atomgewicht des Ir = 1206,7 bestimmt, während das des Au = ca. 1229 ist.

Reines Platin erhielt er nach Schneider's Methode durch Glühen des Platinsalmiaks, welches aus einer Chloridlösung gefällt war, nachdem die übrigen Platinmetalle durch Kochen mit Natron erst zu niederen Chlorverbindungen, welche nicht durch Alkalichlorid gefällt werden, reducirt worden waren. Vier verschiedene Partien des Präparats, wovon jede durch weitere Reinigung der vorhergehenden dargestellt und jede für sich analysirt worden war, wurden benutzt.

Die Präparate der ersten Partie wurden, wie bei Berzelius, durch Zusatz einer concentrirten Lösung des Alkalichlorids zur verdünnten Platinchloridlösung mit der berechneten Metallmenge erhalten. Nach Auswaschung wurde, wie bei den folgenden Versuchen, das Ammonsalz bei einer Temperatur von 100 bis 110°, das Kalisalz bei 150 bis 160° getrocknet. Ausser der gewöhnlichen Feuchtigkeitsspur, wurden bei der Reduction des Kalisalzes Spuren von Chlorammonium, die Seubert der Einwirkung des Wasserstoffs auf etwas anwesendes Nitrylchlorid zuschreibt, wahrgenommen. Deshalb wurde das Ganze wieder durch Wasserstoff reducirt, der erhaltene Platinschwamm in Königswasser wieder aufgelöst, wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure abgedampft, in Wasser gelöst, und schliesslich unter Chlorzuleitung zur Krystallisation eingedampft. Die verdünnte wässrige Lösung wurde nun in zwei Hälften getheilt, die eine mit Chlorkalium, die andere mit Chlorammonium gefällt. Hierdurch wurden zwei Partien der Doppelsalze erhalten. Durch Analyse dieser wurden jedoch nicht übereinstimmende Resultate hinsichtlich des Werthes des Pt erhalten; deshalb wurde wieder umkrystallisirt, jedoch ohne Resultat. Der Unterschied der beiden Werthe des Pt war sogar grösser als ehemals geworden, und dazu die Vorzeichen verändert.

Die Salze 2. wurden alsdann jedes für sich wieder reducirt, das Metall in concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Chlorzuleitung wieder aufgelöst, und die aus dem Kalisalze erhaltene Lösung wieder mit Chlorkalium, die aus dem Ammonsalze erhaltene mit Chlorammonium gefällt; hierbei die 3. Partie der Salze.

Da die Differenz zwischen den aus den Analysen der beiden Salze berechneten Atomgewichten fortwährend sich erwies, wurden wiederum die Salze zu metallischem Platin, dessen Reinheit durch die wiederholte Reinigung höchst wahrscheinlich erschien, reducirt. Dieses Metall wurde darauf in Königswasser gelöst, und mit einem kleinen Ueberschusse an Alkalichlorid in einer äusserst verdünnten Lösung eben wie vorher gefällt. Hierdurch wurden sehr feine Niederschläge (4. Partie) erhalten, womit die Analysen ziemlich übereinstimmende Werthe ergaben.

---

<sup>1)</sup> Ueber das Atomgewicht des Iridiums. Inaug.-Diss. Tübingen.



Die Analyse des Kalisalzes ergab, indem die Analysen der 2. und 4. Partie wegen ihrer Uebereinstimmung zusammen genommen sind:

|                 |    | Salz    | Platin<br>g | Platin<br>Proc. | Chlorkalium | Chlorkalium<br>Proc. |
|-----------------|----|---------|-------------|-----------------|-------------|----------------------|
| 2. Partie.      | 1. | 5,0283  | 2,0173      | 40,119          | 1,5440      | 30,706               |
|                 | 2. | 7,0922  | 2,8454      | 40,120          | 2,1793      | 30,728               |
| 4. Partie.      | 1. | 3,5475  | 1,4217      | 40,076          | 1,0890      | 30,698               |
|                 | 2. | 3,2296  | 1,2941      | 40,070          | 0,9904      | 30,666               |
|                 | 3. | 3,5834  | 1,4372      | 40,107          | 1,1001      | 30,700               |
|                 | 4. | 4,4232  | 1,7746      | 40,120          | 1,3547      | 30,627               |
|                 | 5. | 4,0993  | 1,6444      | 40,114          | 1,2589      | 30,710               |
|                 | 6. | 4,4139  | 1,7713      | 40,130          | 1,3516      | 30,621               |
| Summa . . . . . |    | 35,4174 | 14,2060     | 40,110          | 10,8680     | 30,685               |

Aus der gefundenen Platinmenge berechnet Seubert  $Pt = 1217,991$ . (Min. 1215,96, Max. 1219,01) [A.], aus dem Verhältniss der Platin- und Chlorkaliummenge dagegen  $Pt = 1218,63$  (Max. 1221,788, Min. 1217,11) [B.]. Wir erhalten nach unserer Berechnung  $Pt = 1217,15$  [A.] und  $Pt = 1218,29$  [B.].

In einigen Versuchen wurde die Analyse „vollständig“ (im Sinne Stas') ausgeführt, indem der durch Reduction gebildete Chlorwasserstoff direct nach Absorption in einer Vorlage mit Wasser, durch Fällung als Chlorsilber bestimmt wurde.

|                 |            | Salz<br>g | Platin<br>g | Chlorsilber<br>g | Chlor<br>g | Chlor<br>Proc. |
|-----------------|------------|-----------|-------------|------------------|------------|----------------|
| 4. Partie.      | (1. u. 2.) | 6,7771    | 2,7158      | 7,9725           | 1,9713     | 29,088         |
|                 | 3.         | 3,5834    | 1,4372      | 4,2270           | 1,0452     | 29,168         |
|                 | 6.         | 4,4139    | 1,7713      | 5,2144           | 1,2893     | 29,211         |
| Summa . . . . . |            | 14,7744   | 5,9243      | 17,4139          | 4,3058     | 29,144         |

Aus dem Verhältnisse zwischen Platin und Chlorsilber erhält Seubert  $Pt = 1219,49$  (Max. 1221,073, Min. 1217,75) [C.]; wir berechnen  $Pt = 1220,54$ .

Die Analyse des Ammoniaksalzes ergibt aus den Darstellungen I., II. und IV.:



|    |      | Salz<br>g | Platin<br>g | Platin<br>Proc. |
|----|------|-----------|-------------|-----------------|
| I. | 1.   | 2,1266    | 0,9348      | 43,957          |
|    | 2.   | 1,7880    | 0,7858      | 43,948          |
|    | 3.   | 1,8057    | 0,7938      | 43,960          |
|    | 4.   | 2,6876    | 1,1811      | 43,946          |
|    | 5.   | 4,7674    | 2,0959      | 43,963          |
|    | 6.   | 2,0325    | 0,8935      | 43,961          |
|    | [6.] | 15,2078   | 6,6845      | 43,957          |

Woraus nach Seubert  $Pt = 1219,828$  (Max. 1220,37, Min. 1219,293) [D.], nach uns  $Pt = 1219,71$ .

|     |      | Salz<br>g | Platin<br>g | Platin<br>Proc. |
|-----|------|-----------|-------------|-----------------|
| II. | 1.   | 3,0460    | 1,3363      | 43,871          |
|     | 2.   | 2,6584    | 1,1663      | 43,876          |
|     | 3.   | 2,3334    | 1,0238      | 43,872          |
|     | 4.   | 1,9031    | 0,8351      | 43,881          |
|     | 5.   | 3,1476    | 1,3810      | 43,875          |
|     | 6.   | 2,7054    | 1,1871      | 43,879          |
|     | [6.] | 15,7939   | 6,9296      | 43,875          |

Woraus nach Seubert  $Pt = 1215,786$  (Max. 1216,067, Min. 1215,557) [E.], nach uns  $Pt = 1216,15$ .

|     |      | Salz<br>g | Platin<br>g | Platin<br>Proc. |
|-----|------|-----------|-------------|-----------------|
| IV. | 1.   | 2,5274    | 1,1118      | 43,990          |
|     | 2.   | 3,2758    | 1,4409      | 43,986          |
|     | 3.   | 1,9279    | 0,8483      | 44,001          |
|     | 4.   | 2,0182    | 0,8884      | 44,020          |
|     | 5.   | 1,8873    | 0,8303      | 43,994          |
|     | 6.   | 2,2270    | 0,9798      | 43,996          |
|     | 7.   | 2,4852    | 1,0936      | 44,004          |
|     | 8.   | 2,5362    | 1,1166      | 44,026          |
|     | 9.   | 3,0822    | 1,3561      | 43,998          |
|     | [9.] | 21,9672   | 9,6658      | 44,001          |



Woraus Seubert  $Pt = 1222,017$  (Max. 1223,275, Min. 1221,267) [F.], wir  $Pt = 1222,10$  berechnen.

Construirt man die Curven der Seubert'schen Versuche, so wird man finden, dass die Curve der Reihe IV. aus dem Ammoniaksalze sich sehr der idealen Curve nähert; da indess eine soweit möglich „vollständige“ Analyse von Wichtigkeit war, wurde in einzelnen der Versuche eine Bestimmung der gesammten Chlormenge vorgenommen.

|            |    | Salz<br>g | Platin<br>g | Chlorsilber<br>g | Chlor<br>g | Chlor<br>Proc. |
|------------|----|-----------|-------------|------------------|------------|----------------|
| 2. Partie. | 6. | 2,7054    | 1,1871      | 5,2226           | 1,2914     | 47,733         |
| 3. Partie. | 2. | 2,2748    | 0,9958      | 4,3758           | 1,0820     | 47,564         |
| 4. Partie. | 9. | 3,0822    | 1,3561      | 5,9496           | 1,4711     | 47,730         |

Seubert berechnet hieraus wohl  $Pt = 1223,873$  (Max. 1225,556, Min. 1222,166) [G.], dieser Werth aber liegt so weit über den anderen, dass demselben kein besonderes Gewicht beigelegt werden kann.

In der Kritik seiner Versuche führt er selbst an, dass der zu hohe Werth möglicherweise dadurch entstanden ist, dass im Salze etwas Platinchlorür oder Oxychlorid oder endlich metallisches Platin enthalten war. Auch gelang es ihm nicht, bei der directen Chlorbestimmung sowohl des Ammon- als Kalisalzes jeden Verlust an Chlorwasserstoffsäure zu vermeiden, welcher Umstand auch das Resultat [C.], dass  $Pt < 1219$ , wahrscheinlich macht. Andererseits wird ein Wassergehalt der Salze oder mitgerissene Alkalichloride ein zu kleines Atomgewicht zur Folge haben; diese Fehlerquellen aber, besonders die erste, findet er am stärksten beim Kalisalze entwickelt, wie auch bei den ersten Darstellungen des Ammonsalzes. Weil ferner der blosse Gewichtsverlust bei der Reduction, der feinvertheilten Form des Platins wegen, grosse Schwierigkeiten hinsichtlich der Bestimmung darbietet, so findet er im Resultate [B.] den zuverlässigsten Werth für das Atomgewicht des Platins.

Wenn wir die wenigen Bestimmungen in Betracht ziehen, bieten die Fehlercurven für die gefundenen Procentmengen des Platins und Chlorkaliums auch keine besonderen Eigenthümlichkeiten dar, als diejenigen welche wir am häufigsten finden, nämlich die gewöhnlichen Wendepunkte, welche vielleicht von Fehlern der Wageschneiden herrühren (S. 61).

Der berechnete Mittelwerth [B.]  $Pt = 1218,29$  ist mit  $H = 1$ ,  $Pt = 194,46$ . Eine Correction für die verdrängte Luftmenge würde den Werth des Pt um eine Kleinigkeit verringern, es ist jedoch ersichtlich, dass diese Veränderung völlig innerhalb der Grenzen der Wahrnehmungsfehler liegt. Ueberhaupt dürfen wir wegen der nicht unbedeutenden gegenseitigen Abweichungen der einzelnen Versuche, auch den hier berechneten Werth des Atomgewichts nur als eine Annäherung betrachten.



## Literaturverzeichnis.

---

- Afhandl. i Fys. etc. — Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi af Berzelius, Hisinger etc. I bis VI. Stockholm 1806 bis 1818.
- Ann. chim. et phys. — Annales de chimie et de physique par Gay-Lussac, Arago, Dumas etc. I bis LXXV, 1816 bis 1840; [3. sér.] I bis LXIX, 1841 bis 1863; [4. sér.] I bis XXX, 1864 bis 1874; [5. sér.] von 1875.
- Ann. de chim. — Annales de chimie par Morveau, Lavoisier etc. I bis XCVI, 1789 bis 1815.
- Ber. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. 1868 und folg.
- Berzelius' Jahresber. I bis XXX, 1822 bis 1851.
- Berzelius' Lärbok. — Lärbok i Kemien. I bis II, 1812.
- Berzelius' Lehrb. — Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., I bis X; 5. Aufl., I bis V.
- Berzelius, Versuche zur Theorie der chemischen Proportionen; deutsch von Blöde. 1819.
- Briefwechsel zwischen Gauss und Schumacher.
- Bull. de l'acad. Belg. — Bulletin de l'academie royale de Belgique.
- Bull. soc. chim. — Bulletin de la société chimique de Paris.
- Chem. Centr. — Chemisches Centralblatt.
- Chem. News. — Chemical News.
- Clausius, Ges. Abhandl. zur mechanischen Wärmetheorie. I bis II.
- Compt. rend. — Comptes rendus des séances de l'academie des sciences.
- Crell's Ann. — Chemische Annalen von L. Crell. I bis XX, 1784 bis 1803.
- Dalton, New system of chemical philosophy. I bis III, 1808 bis 1827.
- Davy, Elémens de philosophie chimique. I bis II.
- Fresenius' Zeitschr. — Zeitschrift für analytische Chemie.
- Gehlen's Journ. — Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. Gehlen. I bis IX, 1806 bis 1810.
- Gilbert's Ann. — Annalen der Physik, angefangen von Gren, fortgesetzt von Gilbert. I bis XXX, 1799 bis 1808. N. F. I bis XLVI, 1809 bis 1824.
- Gmelin, Handbuch der Chemie. 4. Aufl.
- Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie. 6. Aufl.
- Higgins, Exp. and observ. — Experiments and Observations on the atomic theori. 1814.
- Jahresber. f. Chemie. — Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandten Theile anderer Wissenschaften von Liebig, Kopp etc.



- Journ. de phys. — Journal de Physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts par Delameterie.
- Journ. pr. Chem. — Journal für praktische Chemie von Erdmann. I bis CVIII, 1834 bis 1869. N. F. [2] von Kolbe von 1870 an.
- Kgl. Vetensk. Acad. Handl. — Kongl. Vetenskaps Academiens Handlingar. Stockholm.
- Kopp, Gesch. — Geschichte der Chemie. I bis IV, 1843 bis 1847.
- Liebig's Ann. — Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig u. A. Liebig, Poggendorff und Wöhler, Handwörterbuch der Chemie, fortgesetzt von Fehling. 1837 bis 1864.
- L'Institut. — Journal général des sociétés et des travaux scientifiques de la France.
- Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie. 4. Aufl., I bis III.
- Lothar Meyer und Seubert, Die Atomgewichte der Elemente. 1883.
- Mathematisk Tidsskrift, udgivet af Tüchsen o. a. Kjöbenhavn.
- Mém. d'Arc. — Mémoires de la société d'Arcueil. I bis III, 1807 bis 1817.
- Mém. de l'acad. Belg. — Mémoires de l'academie royale de Belgique.
- Öfvers. Vetensk. Acad. Förh. — Öfversigt af Vetenskaps Academiens Förhandlingar. Stockholm.
- Phil. Mag. — The London, Edinburgh and Dublin philosophical magazine and journal of science.
- Phil. Trans. — Philosophical transactions of the Royal Society of London.
- Pogg. Ann. — Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff.
- Richter, Stöchiometrie oder Meszkunst chymischer Elemente 1793.
- Schweigger's Journ. — Journal für Chemie und Physik (Beiträge zur Chemie und Physik) von Schweigger. I bis XXX, 1810 bis 1820.
- Schweigger-Seidel's Jahrb. — Jahrbuch der Chemie und Physik von Schweigger, Meinecke und Seidel. 1821 bis 1833.
- Silliman. — American journal of science by Silliman, Dana etc.
- Thomson, Annals of philos. — Annals of philosophy by Th. Thomson. I bis XVI, 1813 bis 1820.
- Thomson, First principles of chemistry. I bis II, 1825.
- Tidsskrift for Physik og Chemi af Aug. og Jul. Thomsen. Kjöbenhavn von 1862 an.
- Wenzel, Lehre v. d. Verw. — Die Lehre von der Verwandtschaft der Körper. 1782.
- Wiener Sitzungsber. — Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften, math.-naturwissensch. Classe. Wien.
- Wüllner, Experimentalphys. — Lehrbuch der Experimentalphysik. I bis IV, 3. Aufl., 1874 bis 1875.
-



Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

# Die Theorien der modernen Chemie

von Albrecht Rau.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh.

- I. Heft. Die Grundlage der modernen Chemie. Preis 2 *M.* 40 *§*  
II. Heft. Die Entwicklung der modernen Chemie. Preis 3 *M.* 60 *§*  
III. Heft. (Schluss.) Die Entwicklung der modernen Chemie.  
Neue Folge. Preis 7 *M.*

## A n l e i t u n g

zur

### qualitativen chemischen Analyse

oder die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien, sowie systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet von

**Dr. C. Remigius Fresenius,**

Geh. Hofrathe und Professor, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden.

Mit einem Vorworte von Justus von Liebig.

**Vierzehnte Auflage.** Mit in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8. geh. Preis 9 *M.*

## A n l e i t u n g

zur

### quantitativen chemischen Analyse

oder die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet von

**Dr. C. Remigius Fresenius,**

Geh. Hofrathe und Professor, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden.

**Sechste vermehrte und verbesserte Auflage.** Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Erster Band. Preis 12 *M.* — Zweiter Band. Erste bis sechste Lieferung. Preis 12 *M.* 80 *§*

## Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Von H. E. Roscoe und C. Schorlemmer,

Professoren der Chemie an der Victoria-Universität, Manchester.

**Erster Band: Nichtmetalle.** Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 12 *M.*

**Zweiter Band: Die Metalle und Spectralanalyse.** Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen, 2 farbigen und 2 photographischen Spectraltafeln. gr. 8. geh. Preis 16 *M.* 80 *§*

**Dritter Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie.** Erster Theil. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 24 *M.*



Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

---

G r a h a m - O t t o ' s  
**ausführliches Lehrbuch der Chemie.**

5 Bände. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8. geh.

Erster Band: Physikalische und theoretische Chemie, von den Professoren Buff, Kopp und Zammer in Giessen und Heidelberg. Zweite Auflage. In 2 Abtheilungen. Preis 17 *M.*

Zweiter Band: Anorganische Chemie. Neu bearbeitet von Professor Dr. A. Michaelis. Fünfte umgearbeitete Auflage. In 4 Abtheilungen. Erste und zweite Abtheilung. Preis 48 *M.*  
Dritte Abtheilung. Erste Hälfte. Preis 12 *M.*

Dritter bis fünfter Band: Organische Chemie.

Dritter Band. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Von Professor Dr. Ernst von Meyer. Preis 17 *M.*

Vierter Band. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Von Professor Dr. Ernst von Meyer. 1. u. 2. Abthlg. Preis 14 *M.* 40 *S.*

Fünfter Band. Bearbeitet von Prof. Dr. E. von Meyer und Prof. Dr. A. Weddige in Leipzig und Prof. H. von Fehling in Stuttgart. In 2 Abtheilungen. Herabgesetzter Preis 16 *M.*

---

**Gorup-Besanez'**  
**Lehrbuch der Chemie**

für den Unterricht auf Universitäten, technischen Lehranstalten und für das Selbststudium.

In drei Bänden. gr. 8. geh.

Erster Band: **Anorganische Chemie.** Sechste, auf Grundlage der neueren Theorien vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Von Prof. Dr. E. F. v. Gorup-Besanez. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. Preis 11 *M.*

Zweiter Band: **Organische Chemie.** Sechste Auflage, neu bearbeitet von Dr. Hermann Ost, Privatdocent der Chemie an der Universität zu Leipzig. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 12 *M.*

Dritter Band: **Physiologische Chemie.** Vierte, vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Von Professor Dr. E. F. v. Gorup-Besanez. Mit einer Spectraltafel im Texte und drei Tafeln in Holzstich, den Münchener Respirations-Apparat darstellend. Preis 19 *M.*

---

**Kurzes Lehrbuch der Chemie.**

Von Dr. Hermann Kolbe,

Professor der Chemie an der Universität Leipzig.

Erster Theil. **Anorganische Chemie.** Zweite verbesserte Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. 8. geh. Preis 8 *M.*

Zweiter Theil. **Organische Chemie.** 8. geh. Preis 10 *M.*

---

**Kurzes Lehrbuch der Chemie**

nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von  
**H. E. Roscoe und Carl Schorlemmer,**

Professoren der Chemie an Owens College.

Sechste verbesserte Auflage. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. 8. geh. Preis 5 *M.* 50 *S.*



















Sebelien, John

Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte eine von der Universität zu  
Kopenhagen gekrönte Preisschrift

Braunschweig 1884

Chem. 285 m

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11582387-2